



Vitrocéramiques infrarouges pour application à la vision nocturne

Elena Petracovschi

► To cite this version:

Elena Petracovschi. Vitrocéramiques infrarouges pour application à la vision nocturne. Matériaux. Université de Rennes, 2014. Français. NNT : 2014REN1S058 . tel-01127397

HAL Id: tel-01127397

<https://theses.hal.science/tel-01127397>

Submitted on 7 Mar 2015

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



THÈSE / UNIVERSITÉ DE RENNES 1
sous le sceau de l'Université Européenne de Bretagne

pour le grade de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE RENNES 1

Mention : Sciences des Matériaux

Ecole doctorale Science de la Matière

présentée par

Elena Petracovschi

Préparée à l'unité de recherche 6226 ISCR
Institut des Sciences Chimiques de Rennes
UFR Sciences et Propriétés de la Matière

**Vitrocéramiques
infrarouges pour
application à la vision
nocturne**

**Thèse soutenue à Rennes
le 3 Octobre 2014**

devant le jury composé de :

Daniel NEUVILLE

Directeur de recherche CNRS, Institut de Physique
du Globe de Paris / *Rapporteur - Président du jury*

Thierry CARDINAL

Directeur de recherche CNRS, Université de
Bordeaux / *Rapporteur*

Jincheng DU

Associate Professor, North Texas University/
Examineur

Yann GUIMOND

Directeur Général, Umicore IR Glass / *Examineur*

Jean-Luc ADAM

Directeur de recherche CNRS, Université de
Rennes 1 / *Directeur de thèse*

Laurent CALVEZ

Maître de conférences, Université de Rennes 1 /
Co-directeur de thèse

Remerciements

Les travaux de thèse présentés dans ce manuscrit ont été réalisés au sein de l'équipe Verres et Céramiques, à l'Université de Rennes 1. Je tiens ainsi à remercier Xinghua Zhang, le directeur de cette équipe, de m'avoir accueilli au sein du laboratoire. Je remercie également la région Bretagne et l'entreprise Umicore pour le financement de mes travaux de thèse.

J'aimerais ensuite remercier Daniel Neuville, directeur de recherche à l'Institut de Physique du Globe de Paris, d'avoir officié à la fois comme rapporteur et président de mon jury de thèse. Je remercie également Thierry Cardinal, directeur de recherche à l'Université de Bordeaux 1, pour avoir accepté la tâche d'être le rapporteur de mes travaux de thèse.

Je souhaite remercier Jean-Luc Adam d'avoir assumé le rôle de directeur de ma thèse. Malgré son emploi de temps très chargé de directeur de l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes UMR-CNRS 6226, il a su trouver le temps nécessaire pour appuyer mes diverses démarches. J'exprime également toute ma gratitude à mon co-directeur de thèse, Laurent Calvez, pour ses conseils et ses explications scientifiques ainsi que son suivi de mes travaux. Son encadrement m'a permis de faire partie de nombreuses collaborations et ainsi d'élargir mes connaissances et mes compétences.

Je voudrais également remercier Jincheng Du qui m'a accueilli pendant trois mois dans son groupe « Computational Materials Modeling Group » à l'« University of North Texas ». Je lui suis reconnaissante pour l'accueil qu'il m'a réservé ainsi que pour son encadrement et son implication dans la collaboration que nous avons initiée.

De plus, je tiens à remercier Yann Guimond, directeur général de l'entreprise Umicore IR Glass, pour l'intérêt porté à mes travaux et l'ensemble des échanges que l'on a pu avoir.

Je remercie toutes les personnes qui ont contribué à la réalisation de mes divers travaux de thèse en y apportant leurs expertises : Alain Moreac pour les analyses de spectroscopie Raman, Bruno Bureau et Claire Roiland pour les analyse de RMN du solide, Gaëlle Delaizir pour les nombreux essais de frittage SPS, Fabrice Célarié pour l'étude in-situ du module d'Young, Jean-Pierre Guin et Mariette Nivard pour l'étude par nanoindentation des propriétés mécaniques, Patricia Bernard-Rocherulle pour les nombreuses analyses DRX, Oleg Shpotyuk pour les analyses PALS, Michel Cathelinaud pour le calcul de l'épaisseur de l'échantillon GeSe₂, Franck Tessier pour les mesures DRX, Thierry Jouan pour son soutien technique au niveau du broyeur planétaire, des moules ou encore de la presse à chaud, Isabelle Peron et Francis Gouttefangeas pour les analyses MEB et EDS.

J'aimerais remercier également l'ensemble des membres de l'équipe Verres et Céramiques, permanents et non-permanents, pour leur accueil et leurs nombreux coups de mains. Merci à Aline Houssais pour sa joie de vie contagieuse, à Virginie Nazabal pour son sourire et les longueurs partagées, à Corinne Perier pour sa gestion impeccable du « côté obscure » de la recherche ainsi qu'à Sandrine Nogues, qui a fait temporairement partie du groupe et m'a beaucoup aidé dans l'organisation de mon voyage aux Etats-Unis. Lors de ce voyage, j'ai été chaleureusement accueilli par toute l'équipe du Dr. Du. J'aimerais ainsi remercier Wei (thank you for being my guide, looking forward to see you in Europe), Ye, Jessica, Lu, James et Ankit Srivastava.

Je remercie tout particulièrement mon « coach », Didier François, pour m'avoir accueilli dans son bureau avec la gentillesse et la bienveillance qui le caractérisent. Les innombrables fou-rires et chocolats partagés avec Didier vont me manquer certainement.

J'exprime toute mon admiration face au talent du verrier Thierry Pain. Merci d'avoir eu la générosité de partager avec moi ton imagination et ton vertueux coup de main à travers quelques chefs d'œuvres !

J'aimerais également remercier ceux sans qui la vie serait moins belle : Fabrice et Marie (c'est une grande chance de vous avoir à mes côtés, je peux compter sur vous pour une soirée jusqu'à l'aube ainsi que pour des

choses beaucoup moins drôles), Irina (tu tiens dans tes mains la raison pour la laquelle j'ai manqué à ton mariage mais maintenant promis, je suis dispo pour le baptême), Katya, Dina, Blandine et Damien, Ornella (merci pour ton initiation à la culture française), Thibaut et Benoît (vive la Finlande et le « tourbillon »), Aline et Michel (merci pour votre accueil et les moments partagés), Sabine (merci pour tes corrections), Alex (merci pour les skis et la maison ;)) ... et bien sûr Gislaine et Georges (merci pour votre accueil, votre soutien permanent et vos délicieux petits plats à emporter, surtout pendant la rédaction).

Je souhaite remercier un être très particulier qui a toujours été à mes côtés et m'a soutenu d'une manière inconditionnelle. Il a accompagné mes nuits blanches consacrées à la rédaction jusqu'à n'en plus pouvoir rester debout sur ses quatre pattes. Houston, tu es le chat le plus génial du monde !

Finalement, je remercie toute ma famille et notamment mes parents et mon frère. Sans vous je ne serais pas là aujourd'hui, votre soutien n'a pas de frontières et même le décalage horaire n'y peut rien ! Merci!

Et puisque de toute manière je manquerai de mots et de place pour exprimer toute ma gratitude envers mon alter ego, j'ai tout simplement envie de lui dire un grand Merci d'être toujours là pour moi.

Sommaire

<i>Introduction générale.....</i>	<i>1</i>
<i>1. Contexte : Verres et vitrocéramiques de chalcogénures pour l'optique infrarouge.....</i>	<i>3</i>
1.1 Verres de chalcogénures : définition, caractéristiques et applications	3
1.2 Caméras thermiques : principe et applications	5
1.3 Matériaux utilisés pour la fabrication des optiques infrarouges	9
<i>2. Problématique : Synthèse classique des verres et des vitrocéramiques de chalcogénures</i>	<i>15</i>
<i>3. Objectifs de la thèse : Nouvelle voie de synthèse des verres et des vitrocéramiques de chalcogénures</i>	<i>17</i>
<i>4. Bibliographie.....</i>	<i>20</i>
<i>Chapitre 1 : Mécanosynthèse</i>	<i>24</i>
<i>1.1 Introduction</i>	<i>28</i>
1.1.1 Mécanosynthèse : définition, applications et principe	28
1.1.2 Fonctionnement du broyeur planétaire	30
1.1.3 Inconvénients de la mécanosynthèse	34
<i>1.2 Etude du composé vitreux stable GeSe₄.....</i>	<i>35</i>
1.2.1 Choix de la composition.....	35
1.2.2 Description de la synthèse	36
1.2.3 Cinétique du broyage des éléments Ge et Se	38
1.2.4 Analyse structurale de l'amorphisation du composé GeSe ₄	42

1.3	<i>Etude du composé vitreux instable $80\text{GeSe}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{Se}_3$.....</i>	49
1.3.1	Contexte	49
1.3.2	Etude structurale de l'amorphisation	50
1.3.3	Influence des paramètres	58
1.4	<i>Etude de compositions hors diagramme vitreux : $\text{Ge}_5\text{Ga}_{20}\text{Se}_{75}$, $\text{Ge}_{40}\text{Ga}_5\text{Se}_{55}$</i>	60
1.4.1	Objectifs	60
1.4.2	Choix des compositions	61
1.4.3	Analyse structurale du $\text{Ge}_5\text{Ga}_{20}\text{Se}_{75}$	62
1.4.4	Analyse structurale du $\text{Ge}_{40}\text{Ga}_5\text{Se}_{55}$	64
1.5	<i>Conclusion</i>	66
1.6	<i>Bibliographie</i>.....	68
 <i>Chapitre 2 : Densification de poudre par frittage</i>		74
2.1	<i>Introduction au frittage</i>	77
2.2	<i>Frittage de poudre de verre GeSe_4.....</i>	80
2.3	<i>Essai de faisabilité basé sur le verre GASIR1®</i>	87
2.4	<i>Frittage de poudre de verre $80\text{GeSe}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{Se}_3$</i>	96
2.5	<i>Conclusion</i>	99
2.6	<i>Bibliographie</i>.....	101

Chapitre 3 : Vitrocéramiques de chalcogénures..... 104

3.1 Introduction 107

3.1.1 Définition et historique 107

3.1.2 Céramisation 108

3.1.3 Choix de la composition..... 111

3.2 Synthèse des vitrocéramiques de chalcogénures 112

3.3 Analyse structurale..... 114

3.3.1 Transmission optique des vitrocéramiques 114

3.3.2 Microscopie électronique à balayage 116

3.3.3 Diffraction des rayons X..... 117

3.3.4 Spectroscopie d'annihilation de positron..... 118

3.4 Etude des propriétés mécaniques 121

3.4.1 Mesure in situ du module d'Young 121

3.4.2 Analyse des propriétés mécaniques par nanoindentation 127

3.5 Conclusion..... 131

3.6 Bibliographie..... 133

Chapitre 4 : Synthèse et caractérisation des systèmes cristallins Ga_2Se_3 et $GeSe_2$ 136

4.1 Introduction 139

4.2 Synthèse de la phase cristalline Ga_2Se_3 141

4.2.1 Refroidissement du bain fondu en 171 heures	145
4.2.2 Refroidissement du solide en 216 heures	148
4.2.3 Refroidissement du solide <i>via</i> une trempe	150
4.2.4 Trempe et recuit du solide	153
4.3 Synthèse de la phase cristalline GeSe_2.....	155
4.3.1 Trempe du bain fondu et recuit du solide.....	157
4.3.2 Refroidissement lent	162
4.4 Conclusion.....	167
4.5 Bibliographie.....	170
 Chapitre 5 : Modélisation moléculaire des vitrocéramiques de chalcogénures.....	 174
5.1 Introduction	177
5.2 Méthodologie	178
5.2.1 Bases de la théorie.....	178
5.2.2 Théorie de la Fonctionnelle de la Densité	180
5.2.3 Description périodique.....	183
5.2.4 Méthode de Nosé de la dynamique moléculaire	186
5.2.5 Outil de calcul.....	186
5.3 Modélisation des cristaux.....	187
5.3.1 Modélisation du Ga_2Se_3	187

5.3.2 Modélisation du GeSe_2	192
5.4 Modélisation du verre $80\text{GeSe}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{Se}_3$.....	195
5.5 Conclusion.....	199
5.6 Bibliographie.....	201
Conclusion.....	204
Annexes	210
1. Spectroscopie Raman.....	212
2. Résonance magnétique nucléaire.....	212
3. Calcul de l'indice de réfraction et de l'épaisseur du composé GeSe_2	214

Introduction générale

1. Contexte : Verres et vitrocéramiques de chalcogénures pour l'optique infrarouge.....	3
1.1 Verres de chalcogénures : définition, caractéristiques et applications	3
1.2 Caméras thermiques : principe et applications	5
1.3 Matériaux utilisés pour la fabrication des optiques infrarouges	9
2. Problématique : Synthèse classique des verres et des vitrocéramiques de chalcogénures	15
3. Objectifs de la thèse : Nouvelle voie de synthèse des verres et des vitrocéramiques de chalcogénures	17
4. Bibliographie.....	20

1. Contexte : Verres et vitrocéramiques de chalcogénures pour l'optique infrarouge

1.1 Verres de chalcogénures : définition, caractéristiques et applications

Défini par Zarzycki comme étant un « solide non-cristallisé qui présente le phénomène de transition vitreuse »^{1,2}, le verre est communément obtenu par figeage d'un liquide et conserve une grande partie des propriétés de son précurseur. Son réseau atomique est continu et non-cristallisé, autrement dit amorphe. Par conséquent il ne présente qu'un ordre à courte distance (échelle de la distance interatomique) qui lui confère à l'échelle macroscopique une grande homogénéité et une isotropie totale. L'absence de discontinuités, telles que les joints de grains, assure la principale propriété du verre d'être transparent aux rayonnements. Aisément modifiable, la composition du verre va définir sa fenêtre de transparence dans le spectre électromagnétique. Les verres de chalcogénures, qui contiennent au moins un des éléments chalcogènes, soufre (S), sélénium (Se) ou tellure (Te) associé habituellement à des éléments des groupes III-V (Ge, Ga, As, Sb ...), sont ainsi transparents aux rayonnements infrarouges (IR).

Selon la dualité onde-corpuscule, principe fondamental de la mécanique quantique, la lumière peut être décrite soit comme une particule (photon, particule sans masse ni charge électrique), soit comme une onde électromagnétique. L'onde électromagnétique résulte de l'oscillation d'un champ électrique et d'un champ magnétique. Ces deux champs, perpendiculaires l'un à l'autre, se propagent à une vitesse qui dépend du milieu considéré. Une onde électromagnétique est caractérisée par sa longueur d'onde λ et sa fréquence ν et à chaque photon correspond une quantité d'énergie qui correspond elle-même à une longueur d'onde. L'énergie libérée sous forme radiative et la longueur d'onde d'émission sont liées selon la relation :

$$E = \frac{hc}{\lambda} \text{ et } \nu = \frac{c}{\lambda}$$

avec h la constante de Planck ($6,62606957 \cdot 10^{-34}$ J·s) et c la célérité de la lumière (299 792 458 m·s⁻¹). Ainsi, selon le phénomène observé, la nature ondulatoire ou corpusculaire de la lumière peut être utilisée pour le décrire.

La répartition des ondes électromagnétiques en fonction de leur longueur d'onde, de leur fréquence ou encore de leur énergie représente le spectre électromagnétique. Ce spectre est divisé en plusieurs domaines comme présenté sur la figure 1.

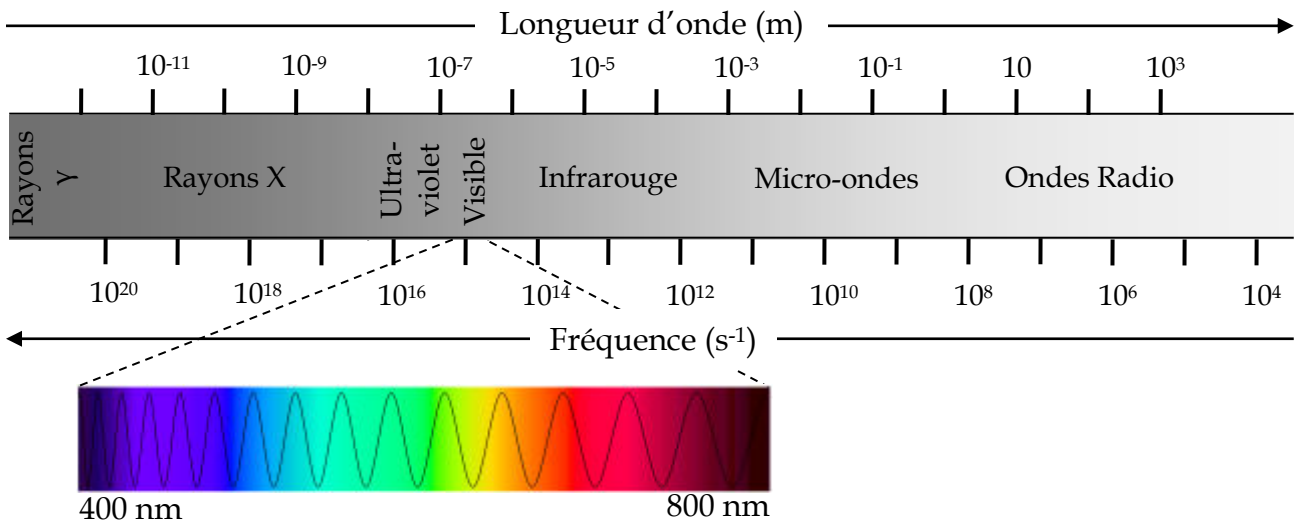


Figure 1 : Spectre électromagnétique.

Le rayonnement infrarouge peut être divisé en plusieurs sous-domaines :

NIR : Near Infrared ou proche infrarouge ($8 \cdot 10^{-7} \text{ m} - 1,4 \cdot 10^{-6} \text{ m}$)

SWIR : Short-Wave Infrared ou infrarouge à ondes courtes ($1,4 \cdot 10^{-6} - 3 \cdot 10^{-6} \text{ m}$)

MWIR : Mid-Wave Infrared ou moyen infrarouge ($3 \cdot 10^{-6} \text{ m} - 8 \cdot 10^{-6} \text{ m}$)

LWIR : Long-Wave Infrared ou infrarouge lointain ($8 \cdot 10^{-6} \text{ m} - 1,5 \cdot 10^{-5} \text{ m}$)

VLWIR : Very Long-Wave Infrared ou infrarouge très lointain ($1,5 \cdot 10^{-5} \text{ m} - 10^{-3} \text{ m}$)

Outre la transparence aux rayonnements, le verre présente des propriétés viscoplastiques très intéressantes. Soumis à un chauffage progressif, le solide atteint en premier la température de transition vitreuse, T_g (phénomène réversible), qui correspond à une diminution brutale de la capacité calorifique. En dessous de cette température, la variation du volume du verre avec la température est proche de celle du solide cristallin et sa viscosité est très élevée (environ $10^{12} \text{ Pa}\cdot\text{s}$) ce qui empêche les mouvements microscopiques locaux. Durant le chauffage du verre sa viscosité diminue et atteint, au-dessus de la T_g , des valeurs suffisamment basses pour pouvoir le souffler, l'étirer pour obtenir des fibres ou encore pour le mouler.

De plus, les verres de chalcogénures présentent une faible atténuation optique, un indice de réfraction élevé (entre 2,2 et 3,4 contre 1,459 pour la silice ou encore 1,520 pour le verre

sodocalcique), des indices non linéaires fortement élevés (1000 fois supérieurs à la silice) et une énergie de phonons plus basse que celle des verres fluorés ou oxydes.

Grâce à la combinaison de toutes ces qualités, les verres de chalcogénures affichent une liste non exhaustive d'applications³⁻⁵ : en tant qu'électrolytes pour les batteries grâce à la conductivité des ions Li^+ beaucoup plus grande dans les verres à base de soufre que dans les verres oxydes^{6,7} ; pour la lithographie de haute résolution grâce à la possibilité de modifier leur structure par exposition aux rayonnements UV, aux rayons X, à un faisceau d'électrons ou d'ions⁸⁻¹⁰ ; pour le stockage d'information (CD, DVD, Blu-ray) basé sur le changement de phase de l'amorphe au cristallin¹¹⁻¹⁴ ; en tant qu'amplificateur ou nouvelles sources laser¹⁵ ; en tant que capteurs infrarouges utilisant la spectroscopie à champ évanescent.⁵ Egalement, les fibres optiques des verres de chalcogénures trouvent de nombreuses applications en télécommunications pour la régénération de l'information, la conversion de longueur d'onde ou encore le multiplexage temporel.^{15,16}

En outre, les verres de chalcogénures envahissent depuis quelques décennies un marché représentant des enjeux économiques considérables, celui de l'imagerie thermique. En effet, des lentilles infrarouges à base de verres de chalcogénures servent d'optiques pour les caméras thermiques.¹⁷⁻²⁰

1.2 Caméras thermiques : principe et applications

Une caméra thermique ou infrarouge est un appareil sans contact qui détecte l'énergie infrarouge et la convertit en un signal électronique qui est ensuite traité pour produire une image thermique sur un écran vidéo.²¹⁻²⁴ En effet, son principe est basé sur le fait que tout corps émet des rayonnements électromagnétiques lorsque sa température est supérieure au zéro absolu (0 K soit $-273,15^\circ\text{C}$). Ces rayonnements résultent de l'agitation thermique de particules chargées (électrons, nucléi, ions) et sont par conséquent appelés des rayonnements thermiques. Ils représentent une conversion d'énergie thermique en énergie électromagnétique. Les longueurs d'onde correspondant aux rayonnements thermiques s'étendent d'environ 0,1 à 100 μm et appartiennent donc aux domaines du visible et de l'infrarouge.

L'énergie maximale du rayonnement émis par un corps à une longueur d'onde donnée est fonction de sa température et de l'émissivité de sa surface.

La notion de corps noir, introduite en 1862 par le physicien Gustav Kirchhoff, permet de relier directement la longueur d'onde d'émission à la température. En effet, le corps noir représente un objet idéal, qui absorberait toute l'énergie électromagnétique qu'il recevrait, sans en réfléchir ni en transmettre, pour ensuite la réémettre avec une efficacité de 100%. C'est la loi de Planck qui définit la distribution spectrale de l'énergie de luminance monochromatique L d'un corps noir en fonction de sa température (figure 2) :

$$\left(\frac{dL}{d\lambda}\right)_T = \frac{2hc_\lambda^2}{\lambda^5} \frac{1}{\exp\left(\frac{hc_\lambda}{k_B\lambda T}\right) - 1}$$

avec h la constante de Planck ($6,62606957 \cdot 10^{-34}$ J·s), $c_\lambda = c/n_\lambda$ la vitesse de propagation du rayonnement électromagnétique dans un milieu d'indice de réfraction n_λ , c la célérité de la lumière ($299\,792\,458$ m·s⁻¹), k_B la constante de Boltzmann ($1,38 \cdot 10^{-23}$ J·s⁻¹) et T la température du corps noir (en Kelvin).

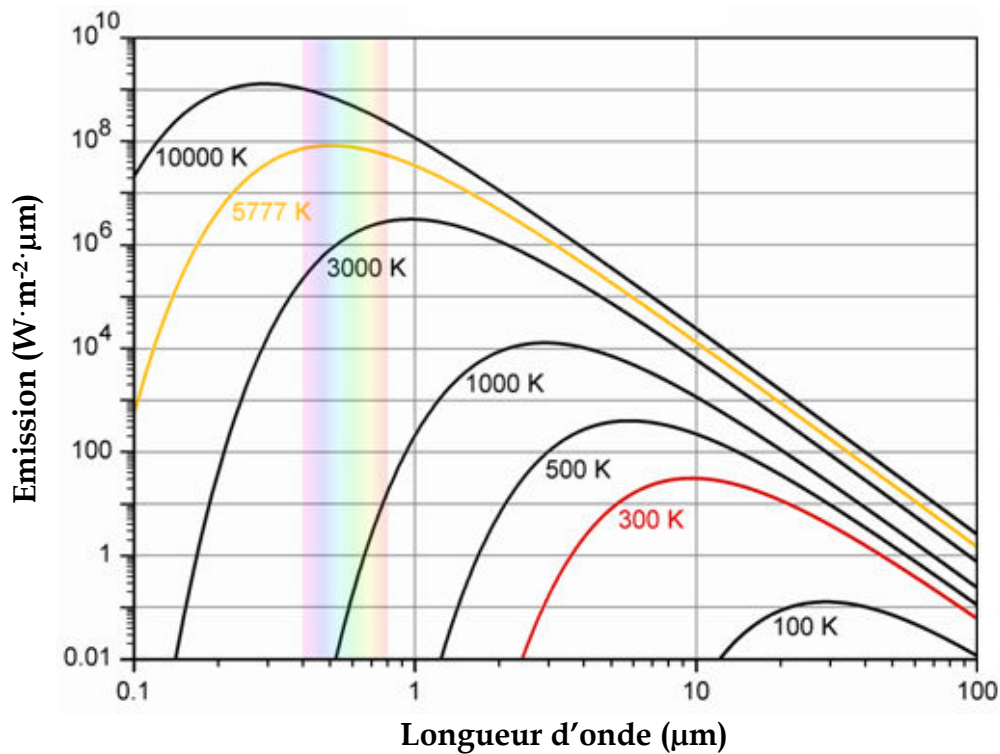


Figure 2 : Spectre d'émission d'un corps noir en fonction de sa température.

La loi de Wien se déduit de la loi de Planck et stipule que la longueur d'onde à laquelle un corps noir émet le maximum de flux lumineux est inversement proportionnelle à sa température :

$$\lambda_{max} = \frac{hc_\lambda}{4,9651 k_B T}$$

Par conséquent, plus la température d'un corps augmente, plus la lumière qu'il émet est décalée vers les courtes longueurs d'onde (figure 2).

Finalement, en intégrant la loi de Planck on obtient la loi de Stefan-Boltzmann, selon laquelle le flux de puissance total émis par le corps noir est directement proportionnel à sa température T :

$$W = \sigma T^4$$

où σ représente la constante de Stefan ($5,67 \cdot 10^{-8} \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-4}$).

Le développement ci-dessus met en évidence la relation entre le rayonnement émis par un corps et sa température. Néanmoins, tout le raisonnement est basé sur le corps noir, qui absorbe et réémet 100% du rayonnement incident, mais qui, de ce fait, reste un corps fictif. En réalité, une partie du rayonnement incident est réfléchi à la surface du corps, une partie est absorbée et une partie est transmise. La proportion de chacune de ces parties et donc de l'émission, dépend de la longueur d'onde du rayonnement incident, de la température du corps, de l'état de surface mais également de l'angle d'observation. La capacité d'un corps réel porté à une température donnée à émettre du rayonnement est appelée émissivité. Sa valeur est définie par le rapport entre le flux de puissance (W_λ) émis à une longueur d'onde par ce corps et le flux de puissance ($W_{\lambda 0}$) qui serait émis à la même longueur d'onde par le corps noir porté à la même température :

$$\varepsilon = \frac{W_\lambda}{W_{\lambda 0}}$$

Depuis l'apparition des premières caméras infrarouges dans les années 1940, développées et utilisées par les américains uniquement dans des buts militaires, le progrès technologique les a rendu plus petites et plus performantes et a conduit à leur démocratisation. C'est donc un marché attirant et en pleine expansion qui accueille de plus en plus d'entreprises comme par exemple *II-VI Incorporated*, *Amorphous Materials Inc.*, *Autoliv*, *Axis® Communications*, *BAE Systems*, *Beijing Hamilton Technology Limited (BHT)*, *Crystaltechno*, *Eastman Kodak Co*, *FLIR®*, *Global Optics*, *International Crystal Laboratories*, *LightPath® Technologies*, *Ohara Group*, *Omega Engineering®*, *Ophir Optics*, *Rocky Mountain Instrument (RMI)*, *Rochester Precision Optics (RPO)*, *Sagem*, *Sorem*, *Success Infrared*, *Thales*, *Umicore IR Glass*, *Vitron* et même *Schott* qui s'est lancé dans la production des verres de chalcogénures en 2011. Cette concurrence, de plus en plus rude, pousse les fabricants à améliorer sans cesse les caméras et en même temps contribue à la réduction du prix de celles-ci. Les ventes des caméras infrarouges

augmentent et tandis que le marché militaire affiche une consommation relativement constante, la demande civile explose (Figure 3).²⁵

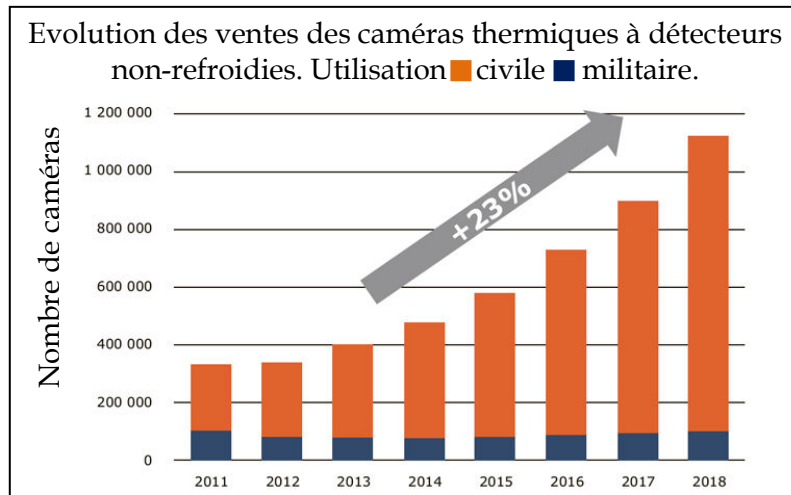


Figure 3 : Evolution du marché des caméras infrarouges.²⁵

Ainsi, parmi les applications de plus en plus variées des caméras thermiques, on peut citer la maintenance des installations industrielles, l'étude de l'isolation thermique des habitations, la surveillance nocturne, les applications médicales²⁶ (détection de cancers, d'inflammations, de la fièvre, etc.), l'assistance à la conduite de nuit,²⁷ l'évaluation de la qualité et de la sécurité alimentaire, la volcanologie et d'autres.²⁸ Le géant de la production et la distribution des caméras thermiques *FLIR*® se propose même de les amener au plus près de chacun d'entre nous en intégrant une caméra infrarouge dans les smartphones.



Figure 4 : Exemples d'applications des caméras infrarouges.

Les caméras thermiques diffèrent en fonction de leurs applications, notamment au niveau de leur résolution spatiale (le plus petit objet visible) et résolution thermique (la plus petite différence de température perceptible). De manière générale, une caméra thermique est constituée d'un dispositif optique formant une image à partir des rayonnements infrarouges émis par le milieu observé, d'un système de détection (refroidi ou non-refroidi²³) convertissant ces rayonnements en un signal électrique proportionnel au rayonnement incident, d'un processeur électronique qui analyse le signal fourni par le système de détection et le convertit en signal vidéo ainsi que d'un écran qui permet la visualisation des images.

1.3 Matériaux utilisés pour la fabrication des optiques infrarouges

De la même manière que dans une caméra fonctionnant dans le visible, le dispositif optique d'une caméra thermique est constitué de lentilles et/ou de réflecteurs qui focalisent le rayonnement incident sur le détecteur. Par conséquent, les matériaux choisis pour la fabrication de ces lentilles/réflecteurs doivent être transparents aux rayonnements infrarouges.

Lorsque le rayonnement infrarouge traverse l'atmosphère terrestre il est partiellement réfléchi, diffusé et absorbé par les molécules présentes dans celle-ci, comme l'eau, les molécules de gaz, les particules de neige et autres. Les principaux responsables de l'absorption du rayonnement thermique sont donc les molécules d'eau (H_2O), d'ozone (O_3) et de dioxyde de carbone (CO_2). Compte tenu de leur absorption dans le visible et l'infrarouge on retrouve le spectre de transmission atmosphérique ci-dessous.

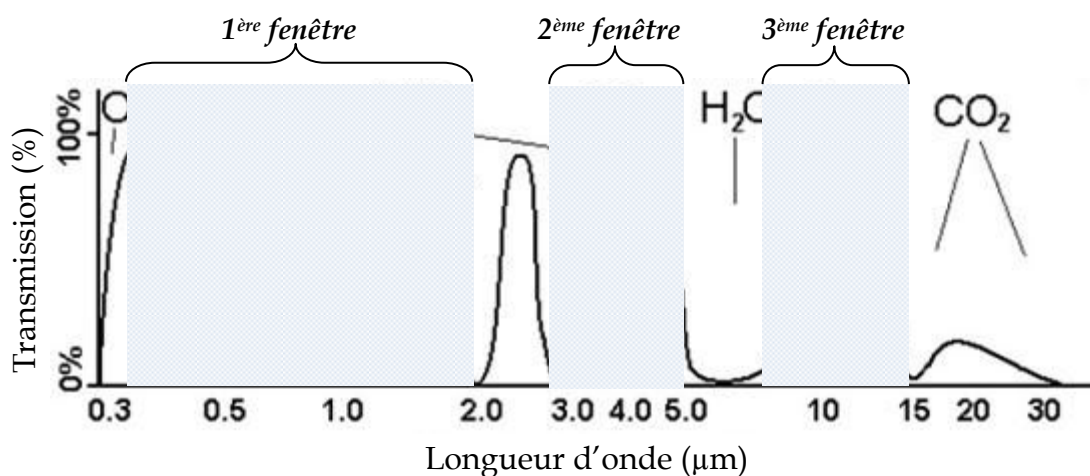


Figure 5 : Transmission atmosphérique.

Sur la figure 4 on remarque trois principales bandes de transparence appelées également fenêtres de transmission atmosphérique. La première, comprise entre 0,4 et 2 μm correspond au domaine visible et une partie du proche infrarouge. La deuxième et la troisième, comprises respectivement entre 3 et 5 μm et 8 et 12 μm sont situées dans l'infrarouge. La silice étant transparente dans le visible couvre la première fenêtre de transmission atmosphérique tandis que les caméras thermiques sont réglées sur les 2^{ème} et 3^{ème} fenêtres. Les corps chauffés émettent un rayonnement dans les limites de la 2^{ème} bande c'est pourquoi elle est parfois appelée « fenêtre chaude ». Les corps à température ambiante présentent un maximum d'émission dans la 3^{ème} fenêtre atmosphérique qui est appelée « fenêtre thermique ».

En fonction de leurs caractéristiques, certains matériaux sont transparents uniquement dans la 2^{ème} fenêtre de transmission atmosphérique (3 – 5 μm), tandis que d'autres couvrent la 3^{ème} (8 – 14 μm). Cependant, les performances des détecteurs des caméras infrarouges sont souvent limitées à 12 μm , c'est pourquoi les matériaux utilisés dans la 3^{ème} fenêtre de transmission atmosphérique sont habituellement indiqués pour la bande 8 – 12 μm . Certains matériaux, appelés multi-spectraux, possèdent un large domaine de transmission et sont utilisés pour les deux bandes, 3 – 5 et 8 – 12 μm .

La figure 5 illustre les principales lentilles de caméras infrarouges travaillant dans la troisième fenêtre atmosphérique à base de germanium monocristallin, ZnS et ZnSe polycristallins et verres de chalcogénures.



Figure 6 : Exemples de lentilles infrarouges développées pour la fenêtre 8 - 12 μm en a) Ge et ZnS, b) verres de chalcogénures et c) ZnSe.^{29,30}

Au-delà de sa transmission dans l'infrarouge, le matériau utilisé pour la fabrication des optiques des caméras thermiques doit remplir un cahier des charges assez conséquent.²⁴ Il doit présenter un indice de réfraction élevé afin de réduire le rayon de courbure des lentilles ainsi que le nombre de lentilles constituant le système optique. Cela permet de diminuer le

coût et la taille du produit final. Cependant, l'indice de réfraction élevé induit des pertes par réflexion en surface ce qui oblige les lentilles infrarouges à être compatibles avec le dépôt de couches antireflet. Le matériau qui constitue les lentilles et les réflecteurs doit également présenter une faible absorbance pour limiter les pertes par absorption et une dispersion chromatique nulle pour minimiser les aberrations chromatiques. Pour pouvoir produire des lentilles minces, ainsi que pour éviter leur dégradation par rayage, le matériau utilisé doit présenter de bonnes propriétés mécaniques. De plus, compte tenu des applications des caméras thermiques, leurs lentilles ne doivent pas être sensibles à l'environnement. Ainsi, le coefficient thermique d'indice de réfraction (dn/dT) et le coefficient de dilatation doivent être nuls pour éviter les aberrations et les variations de distance focale. Dans le cas contraire, les caméras infrarouges doivent être équipées de systèmes optiques qui corrigeraient ces aberrations mais en même temps empêcheraient la baisse du prix et la miniaturisation des caméras. Finalement, le matériau utilisé pour la fabrication des lentilles doit être chimiquement le plus inerte possible afin de préserver son intégralité en toute condition d'exploitation (fumée, pluie, présence de gaz, etc.). Enfin, un critère prépondérant au cahier des charges est aujourd'hui le respect de la norme REACH (règlement sur l'enregistrement, l'évaluation, l'autorisation et les restrictions des substances chimiques) entrée en vigueur en 2007.

Dans le tableau 1 sont présentés les principaux matériaux utilisés pour la fabrication des optiques infrarouges, la méthode de leur synthèse ainsi que leurs points forts et points faibles, tandis que le tableau 2 réunit leurs principales caractéristiques optiques et mécaniques.²⁹⁻³⁷

Tableau 1 : Matériaux utilisés pour la fabrication des lentilles infrarouges.

Matériau	Structure	Méthode de synthèse	Autres caractéristiques
Matériaux pour l'infrarouge moyen (3-5 μm)			
Silicium	monocristal	Czochralsky	+ très abondant - température d'utilisation inférieure à 200°C
Saphir (Al_2O_3)	monocristal	Verneuil	- mise en forme difficile par clivage
CaF_2	monocristal	Bridgman	- mise en forme difficile par clivage - hygroscopique
BaF_2	monocristal	Bridgman	- mise en forme difficile par clivage - hygroscopique - nécessite une protection en surface pour limiter l'absorption d'eau
Irtran5® : MgO	polycristal	pressage de poudre	- pollutions induites lors du pressage - présence d'inhomogénéités - diffusion aux joints de grains
As_2S_3	amorphe	fusion-trempe	+ prix de synthèse réduit + mise en forme aisée - toxicité de l'arsenic
Matériaux pour l'infrarouge lointain (8-12 μm)			
Germanium	monocristal	Czochralsky	+ caractéristiques optiques et mécaniques élevées - peu abondant et difficile à extraire - prix élevé - absorption élevée au-delà de 80°C - mise en forme difficile par tournage diamant
GaAs	monocristal	Bridgman ou Czochralsky	- mise en forme difficile - prix élevé du gallium - utilisé uniquement entre 70 et 200°C
Matériaux multi-spectraux (3-5 et 8-12 μm)			
Irtran6® : CdTe	monocristal	Czochralsky ou Bridgman	- synthèse et mise en forme très complexes - forte toxicité du cadmium a conduit à l'arrêt de la production CdTe
Irtran2® : ZnS	polycristal	CVD* ou PVD* ou frittage	- toxicité du H_2S utilisé lors de la synthèse - transmission limitée pour des lentilles d'épaisseur supérieure à 10 mm
ZnSe	polycristal	CVD	+ applications faisant intervenir des lasers CO_2 de forte puissance - toxicité du H_2Se utilisé lors de la synthèse
KRS5® : TlBr-TlI KRS6® : TlBr-TlCl	monocristal	Bridgman ou Czochralsky	- toxicité importante du thallium - mise en forme difficile - problèmes de vieillissement
As_2Se_3 $\text{Ge}_{10}\text{As}_{40}\text{Se}_{50}$ $\text{Ge}_{22}\text{As}_{20}\text{Se}_{58}$ $\text{Ge}_{33}\text{As}_{12}\text{Se}_{55}$ $\text{Ge}_{30}\text{As}_{13}\text{Se}_{32}\text{Te}_{25}$ $\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{15}\text{Se}_{65}$ $\text{Ge}_{28}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{60}$	amorphe	fusion-trempe	+ prix de synthèse réduit + mise en forme aisée - toxicité de l'arsenic et de l'antimoine - propriétés mécaniques réduites

* CVD : dépôt chimique en phase vapeur (Chemical Vapor Deposition)

** PVD : dépôt physique en phase vapeur (Physical Vapor Deposition)

Tableau 2 : Caractéristiques optiques et mécaniques des matériaux infrarouges.

Matériau	Domaine de transparence (µm)	Indice de réfraction, n	dn/dT (10 ⁻⁶ K ⁻¹)	Dispersion chromatique, dλ/dT		Dureté (kg·mm ⁻²)	Coefficient de dilatation (10 ⁻⁶ K ⁻¹)
				3-5 µm	8-12 µm		
Matériaux pour l'infrarouge moyen (3-5 µm)							
Silicium	[1 – 8]	3,433 à 3 µm				1150	4,15
Saphir, Al ₂ O ₃	[0,15 – 5,5]	1,730 à 2,5 µm	13,7 à 5,4 µm			2000	5,6
CaF ₂	[0,13 – 9]	1,419 à 3 µm	-11 à 10,6 µm	21,7	2,5	160	24
BaF ₂	[0,15 – 12,5]	1,460 à 3 µm	15 à 10,6 µm			82	18,1
Irtran5® : MgO	[0,4 – 8]	1,691 à 3 µm	11 à 10,6 µm			692	13,8
As ₂ S ₃	[0,65 – 8]	2,382 à 4 µm	-8,6 à 10,6 µm	158,1	-	180	26,1
Matériaux pour l'infrarouge lointain (8-12 µm)							
Germanium	[1,8 – 23]	4,050 à 3 µm	396 à 10,6 µm	103,2	1250,1	800	5,5
GaAs	[0,9 – 16]	3,310 à 3 µm	148 à 10,6 µm	135,6	106,5	731	5,7
Matériaux multi-spectraux (3-5 et 8-12 µm)							
CdTe	[0,9 – 30]	2,703 à 3 µm				54	5,7
ZnS	[0,37 – 14]	2,257 à 3 µm	41 à 10,6 µm	112,9	22,8	160	6,5
ZnSe	[0,50 – 22]	2,440 à 3 µm	61 à 10,6 µm	177,6	57,8	120	7,1
KRS5® : TlBr-TlI	[0,6 – 50]	2,386 à 3 µm	-216 à 10,6 µm	231,1	164,7	40,2	58
As ₂ Se ₃	[1 - 16]	2, 801 à 3 µm	35 à 3,4 µm	168	161	106	20,8
Ge ₁₀ As ₄₀ Se ₅₀	[3 – 12]	2,626 à 3 µm	30 à 3,4 µm	203	176	114	20,4
Ge ₂₂ As ₂₀ Se ₅₈	[1 – 14]	2,515 à 3 µm	50 à 10,6 µm			170	17
Ge ₃₃ As ₁₂ Se ₅₅	[0,75 - 14]	2,517 à 3 µm	71 à 3,4 µm	202	108	170	12,1
Ge ₃₀ As ₁₃ Se ₃₂ Te ₂₅	[1 - 16]	2,811 à 3 µm	130 à 3,4 µm	153		138	13,4
Ge ₂₀ Sb ₁₅ Se ₆₅	[1 - 14]	2,628 à 3 µm	76 à 3,4 µm	196,8	119,6	155	17
Ge ₂₈ Sb ₁₂ Se ₆₀	[3 – 12]	2,628 à 3 µm	76 à 3,4 µm	180	102	150	14

Selon les données réunies dans les tableaux 1 et 2, on remarque que les matériaux cristallins présentent, globalement, de très bonnes propriétés mécaniques et optiques mais leurs principaux désavantages résident dans leur synthèse et mise en forme souvent très complexes et coûteuses. Au contraire, les différents verres de chalcogénures sont aisément synthétisés et mis en forme, ils possèdent de grandes fenêtres de transparence et des indices de réfraction élevés. Ces avantages les ont rendus populaires auprès des multiples distributeurs d'optiques infrarouges. Le tableau 3 organise les compositions des verres de chalcogénures les plus commercialisées, les noms sous lesquels ils apparaissent sur le marché ainsi que leurs fabricants.

Tableau 3 : Verres de chalcogénures commercialisés.

Composition du verre	Nom commercial	Producteur
As_2S_3	AMTIR-6	Amorphous Materials
As_2Se_3	IG6 [®]	Vitron
	IRG26	Schott
	AMTIR-2	Amorphous Materials
$\text{Ge}_{10}\text{As}_{40}\text{Se}_{50}$	IG4 [®]	Vitron
	IRG24	Schott
$\text{Ge}_{22}\text{As}_{20}\text{Se}_{58}$	GASIR1 [®]	Umicore IR Glas
$\text{Ge}_{33}\text{As}_{12}\text{Se}_{55}$	AMTIR-1	Amorphous Materials
	Optir1 TM	RPO
	IG2 [®]	Vitron
	IRG22	Schott
$\text{Ge}_{30}\text{As}_{13}\text{Se}_{32}\text{Te}_{25}$	IG3 [®]	Vitron
	IRG23	Schott
$\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{15}\text{Se}_{65}$	GASIR2 [®]	Umicore IR Glas
$\text{Ge}_{28}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{60}$	Optir3 TM	RPO
	IRG25	Schott
	AMTIR-3	Amorphous Materials

Malgré leur côte croissante, les verres de chalcogénures ne représentent qu'une faible partie du marché des optiques infrarouges. Les lentilles en germanium occupent environ 85% et celles en ZnSe 10 à 15% du marché. Cela est en grande partie dû à un coût de production des verres de chalcogénures relativement élevé à cause de l'utilisation de tubes de silice à usage unique mais aussi à l'incompatibilité avec la réglementation REACH des produits chimiques toxiques, comme l'arsenic ou l'antimoine qui constituent ces verres. Un autre inconvénient de ces verres, signalé dans le tableau 2, sont leurs propriétés mécaniques réduites. Les responsables de ce défaut sont les faibles liaisons chimiques de ces verres.

Cependant, des études précédentes ont montré que la génération de cristaux au sein de la matrice vitreuse peut améliorer certaines caractéristiques mécaniques tout en gardant une bonne transmission optique.³⁸⁻⁴⁵ En effet, comme mentionné au début de cette *Introduction générale*, le verre est un liquide figé et de ce fait, il est un solide hors équilibre du point de vue thermodynamique, avec une énergie interne en excès. Par conséquent, si on chauffe un verre au-delà de sa T_g , il subit une transformation vers un état thermodynamiquement stable, celui d'un solide cristallisé. Ainsi, en chauffant un verre légèrement au-dessus de sa T_g , afin d'atteindre une viscosité suffisamment basse pour permettre une modification progressive de la structure, des particules cristallines peuvent être générées. En jouant sur la température et la durée du recuit, la taille et le nombre des cristaux peuvent être modifiés pour ainsi obtenir le meilleur compromis entre les propriétés mécaniques et les propriétés optiques.

2. Problématique : Synthèse classique des verres et des vitrocéramiques de chalcogénures

Généralement, la synthèse des verres de chalcogénures est effectuée dans un montage en silice, sous vide, afin d'éviter la contamination des produits par des impuretés telles que l'oxygène, l'hydrogène ou le carbone, qui nuisent à la transmission optique de ces verres.^{20,46} Des étapes de distillation sont parfois ajoutées afin d'éliminer les impuretés présentes dans les éléments de départ. Scellés dans une ampoule en silice sous vide, les réactifs sont amenés à la fusion et le bain fondu est maintenu à haute température (800-900°C) pendant plusieurs heures afin d'homogénéiser le mélange. Finalement, une trempe assure l'obtention du matériau amorphe mais induit également des contraintes mécaniques au sein de celui-ci. Ces contraintes sont réduites par un recuit aux alentours de la T_g .

La silice offre la possibilité de créer des montages adaptables aux nombreuses contraintes et étapes de la synthèse. Elle présente une grande inertie chimique et une température de transition vitreuse plus élevée que les températures de synthèse des verres de chalcogénures. Cependant, les tubes en silice ont un prix onéreux car ils sont obtenus par étirage ou gonflage, en fonction du diamètre final, et ne peuvent être utilisés qu'une seule fois. De plus, la faible conductivité thermique de la silice réduit la vitesse de la trempe ce qui limite la taille des verres synthétisés ou encore la gamme des compositions chimiques pouvant être obtenues sans phénomène de cristallisation non contrôlée.

En outre, après l'obtention du verre, la mise en forme de lentilles nécessite une étape de carottage au diamètre désiré suivie d'une découpe à la scie à fil diamanté. Les disques bruts ainsi obtenus sont alors moulés à des températures supérieures à leur température de transition vitreuse. Ceci conduit à une perte de matière non négligeable qui peut néanmoins être réincorporée dans le processus de synthèse.

En plus des désavantages de la silice et de la mise en forme des lentilles, il faut mentionner le côté très énergivore de la synthèse classique des verres de chalcogénures qui demande un chauffage lent, un palier d'homogénéisation à haute température et un recuit, le tout durant quelques dizaines d'heures.

Par ailleurs, une fois les paramètres de synthèse bien définis (nombre de paliers, température, durée), la fabrication des vitrocéramiques ne demande qu'un recuit de plusieurs heures, voire dizaines d'heures, dans un four ventilé⁴⁷, étape qui augmente davantage le coût du matériau final.

Pour toutes les raisons citées précédemment et afin d'élargir le panel des verres et vitrocéramiques de chalcogénures adaptés à la fabrication des optiques infrarouges, de nouvelles méthodes de synthèse sont recherchées. Notamment, dans le cadre de sa thèse, réalisée au sein de l'équipe Verres et Céramiques, M. Hubert a testé la synthèse des verres de chalcogénures en système ouvert sous atmosphère d'argon et en enceinte de silice avec un système d'homogénéisation.⁴⁸ Ces deux méthodes présentaient l'avantage d'employer un creuset en silice réutilisable mais du fait des basses pressions de vapeur de sélénium les résultats n'ont pas été concluants. Une toute autre méthode, combinant la synthèse par voie mécanique avec différents types de frittage a également été testée. Ce nouveau procédé de synthèse et de mise en forme d'optiques infrarouges consiste à obtenir dans un premier temps une poudre homogène et amorphe à partir d'éléments constituant le matériau infrarouge, en utilisant une énergie mécanique de broyage à température ambiante. Dans un second temps, il consiste à obtenir une optique totalement transparente en combinant en une seule étape la densification et le moulage par frittage flash (Spark Plasma Sintring (SPS), technologie disponible depuis environ 10 ans). Cette dernière technique s'est avérée être la plus prometteuse, des échantillons massifs relativement transparents dans l'infrarouge étant obtenus (Figure 7)⁴⁹.

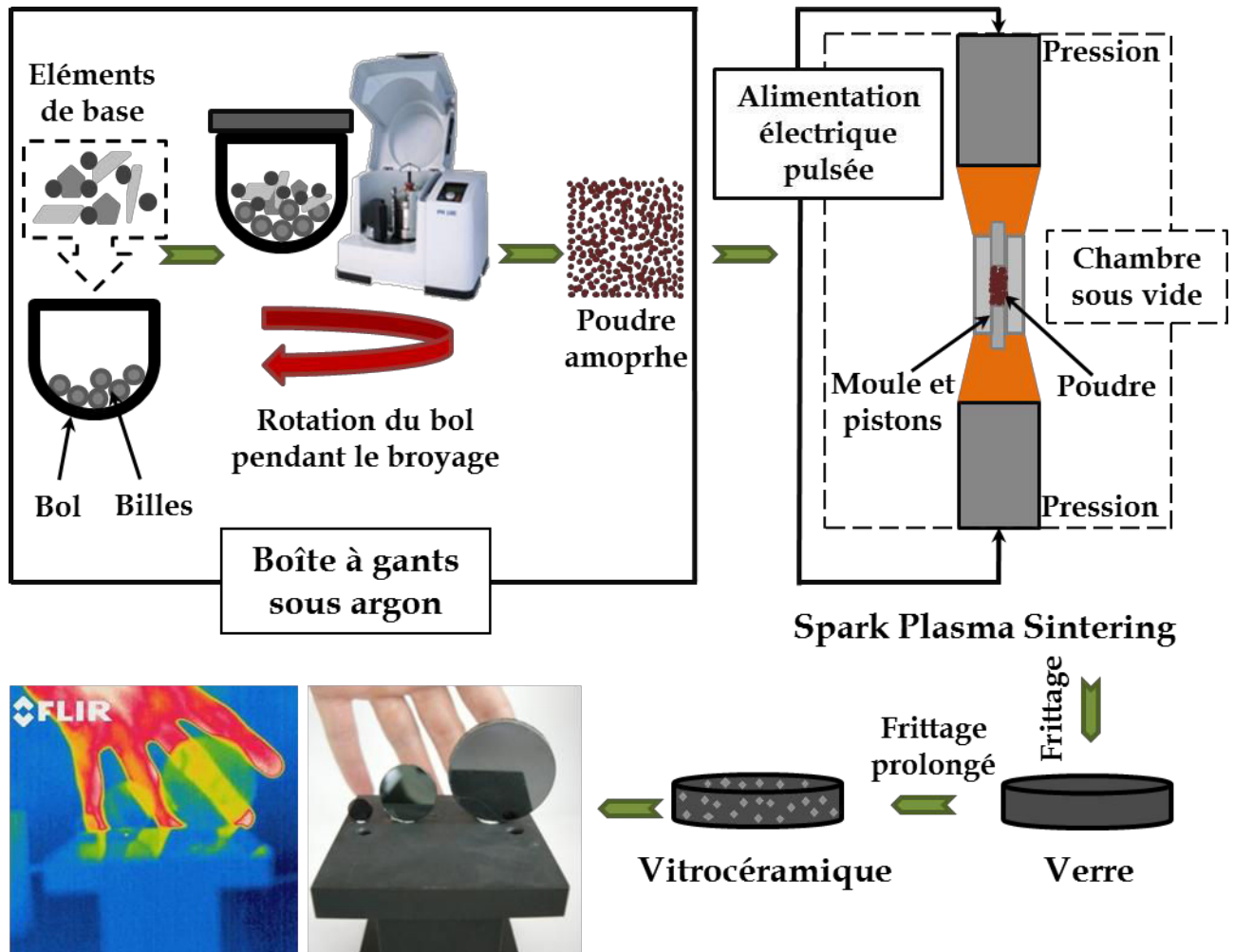


Figure 7 : Synthèse des verres de chalcogénures par broyage mécanique et frittage SPS.

3. Objectifs de la thèse : Nouvelle voie de synthèse des verres et des vitrocéramiques de chalcogénures

Comme mentionné précédemment, les premiers essais de synthèse des verres de chalcogénures par mécanosynthèse couplée à une densification à chaud par frittage ont montré des résultats très encourageants. Les premières expériences ont permis de synthétiser des verres avec une transparence de 50% dans la troisième fenêtre atmosphérique [8 - 12 μm] mais fortement polluée. Ce procédé a permis d'élaborer des pièces de dimensions plus grandes que par voie classique (9, 20 et 36 mm contre 9 mm maximum en tube de silice pour la composition $80\text{GeSe}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{Se}_3$).⁴⁹ De plus, quelques essais ont montré la possibilité d'obtenir des vitrocéramiques lors de l'étape de moulage du verre par frittage flash par Spark Plasma Sintering (SPS) en seulement quelques minutes contre des heures de recuit par voie classique. Cette rupture technologique a conduit à un dépôt de brevet en France (2012), très récemment étendu en Europe, aux États-Unis, en

Chine et au Japon sur un procédé d'obtention d'un matériau vitrocéramique et optiquement transparent dans l'infrarouge.⁵⁰

Par conséquent, cette thèse s'inscrit dans une volonté de développer et d'optimiser cette nouvelle technique pour la production d'optiques IR à hautes propriétés mécaniques et à faible coût. Les travaux seront menés dans l'optique de produire à terme, de manière continu, un produit REACH compatible, contrairement aux procédés de synthèse et aux matériaux industriels utilisés actuellement.

Ainsi, différents objectifs ont été établis afin de mieux appréhender les différentes étapes de la synthèse :

- améliorer la connaissance du processus d'amorphisation par mécanosynthèse par étude des différents paramètres de broyage,
- étudier l'évolution des propriétés optiques du matériau final (verre ou vitrocéramiques) en fonction des paramètres de densification par frittage,
- déterminer la structure de la matrice vitreuse $80\text{GeSe}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{Se}_3$, connue pour sa propension à générer de manière homogène et contrôlée des nanoparticules,
- étudier l'évolution des propriétés mécaniques des verres et vitrocéramiques synthétisées, à partir de la connaissance des cristaux formés.

Pour atteindre ces objectifs, il a donc fallu appréhender les phénomènes structuraux du passage cristallin/amorphe au cours de la mécanosynthèse par différentes voies d'analyse (DSC, DRX, RMN, spectroscopies) ; développer un procédé de pressage flash pour la fabrication d'optiques infrarouges en verres de chalcogénures ; démontrer la possibilité de mise en forme combinée à la céramisation contrôlée lors du frittage. Par ailleurs, un travail a dû être réalisé sur le matériau final, verre ou vitrocéramique, afin d'en étudier les propriétés thermiques, mécaniques et optiques.

Ainsi, ce manuscrit présente d'une part, l'étude de la technique de synthèse et d'autre part, l'étude du matériau final, c'est-à-dire des vitrocéramiques de chalcogénures. Les chapitres 1 et 2 décrivent la mécanosynthèse et le procédé de mise en forme par frittage, leurs principes, les modes opératoires testés ainsi que les résultats obtenus. Le chapitre 3 introduit les vitrocéramiques de chalcogénures, leur synthèse, structure et propriétés mécaniques. Le chapitre 4 s'articule autour de la structure des vitrocéramiques et

notamment des différents cristaux générés dans la matrice vitreuse. Finalement, le chapitre 5 présente une étude théorique, basée sur la méthode DFT (théorie de la fonctionnelle de la densité), de la matrice vitreuse et des cristaux qui constituent les vitrocéramiques. Cette étude s'inscrit dans l'objectif plus global de modéliser les vitrocéramiques de chalcogénures pour ainsi avoir accès à des informations plus détaillées concernant leurs structure et propriétés mécaniques.

4. Bibliographie

1. Zarzycki, J. *Les verres et l'état vitreux*; Masson, Ed.; Paris, **1982**.
2. Barton, J.; Guillemet, C. *Le verre: Science et technologie*; Chimie Mat.; EDP Sciences, **2005**.
3. Adam, J.-L.; Zhang, X.-H. *Chalcogenide glasses: Preparation, properties and applications*; Electronic.; Woodhead Publishing, **2014**.
4. Bureau, B. Recent advances in chalcogenide glasses. *J. Non. Cryst. Solids* **2004**, 345-346, 276-283.
5. Lucas, P.; Bureau, B. Advanced infrared glasses for biochemical sensing. In *Biointerface Characterization by Advanced IR Spectroscopy*; Elsevier, Ed.; **2011**, 217-244.
6. Whittingham, M. S. Chalcogenide battery. US4009052 A, February 22, **1977**.
7. Tarascon, J. M.; Armand, M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries. *Nature* **2001**, 414, 359-367.
8. Kolwicz, K. D.; Chang, M. S. Silver Halide-Chalcogenide Glass Inorganic Resists for X-Ray Lithography. *J. Electrochem. Soc.* **1980**, 127, 135-138.
9. Kovalskiy, A.; Vlcek, M.; Jain, H.; Fiserova, A.; Waits, C. M.; Dubey, M. Development of chalcogenide glass photoresists for gray scale lithography. *J. Non. Cryst. Solids* **2006**, 352, 589-594.
10. Wong, S.; Deubel, M.; Pérez-Willard, F.; John, S.; Ozin, G. A.; Wegener, M.; von Freymann, G. Direct Laser Writing of Three-Dimensional Photonic Crystals with a Complete Photonic Bandgap in Chalcogenide Glasses. *Adv. Mater.* **2006**, 18, 265-269.
11. Young, R.; Formigoni, N. Grooved optical data storage device including a chalcogenide memory layer. US4719594 A, January 12, **1988**.
12. Ovshinsky, S. Multiple bit chalcogenide storage device. US20040178404 A1, September 16, **2004**.
13. Li, B.; Knowles, K. R.; Lawson, D. C. Read/write circuit for accessing chalcogenide non-volatile memory cells. US6965521 B2, November 15, **2005**.
14. Lai, Y. F.; Feng, J.; Qiao, B. W.; Cai, Y. F.; Lin, Y. Y.; Tang, T. A.; Cai, B. C.; Chen, B. Stacked chalcogenide layers used as multi-state storage medium for phase change memory. *Appl. Phys. A* **2006**, 84, 21-25.
15. Sanghera, J.; Aggarwal, I. Active and passive chalcogenide glass optical fibers for IR applications: a review. *J. Non. Cryst. Solids* **1999**, 256-257, 6-16.
16. *Infrared Fiber Optics*; Sanghera, J. S.; Aggarwal, I. D., Eds.; CRC Press LLC (USA), **1998**.
17. Kokorina, V. F. *Glasses for infrared optics*; Woodhead Publishing Ltd.: Cambridge, **1996**.

18. Hilton, A. R.; Kemp, S. *Chalcogenide Glasses for Infrared Optics*; The McGraw-Hill Companies: New York, etc., **2010**.
19. Savage, J. A.; Nielsen, S. Chalcogenide glasses transmitting in the infrared between 1 and 20 μm a state of the art review. *Infrared Phys.* **1965**, 5, 195–204.
20. Zhang, X.-H.; Guimond, Y.; Bellec, Y. Production of complex chalcogenide glass optics by molding for thermal imaging. *J. Non. Cryst. Solids* **2003**, 326–327, 519–523.
21. Gaussorgues, G. *La thermographie infrarouge: principes-techniques-applications*; Lavoisier.; Londres, Paris, New York, **1999**.
22. Williams, T. L. *Thermal Imaging Cameras Characteristics and Performance*; CRC Press (USA), **2009**.
23. Norton, P. W.; Cox, S.; Murphy, B.; Grealish, K.; Joswick, M.; Denley, B.; Feda, F.; Elmali, L.; Kohin, M. Uncooled thermal imaging sensor and application advances. *Soc. Photo-Optical Instrum. Eng.* **2006**, 6206, 17–18.
24. Lloyd, J. M. *Thermal Imaging Systems*; Springer (USA), **1975**.
25. Yole Développement (<http://www.yole.fr/index.aspx>), le rapport sur l'état actuel et les tendances du marché de l'imagerie infrarouge non refroidie, septembre **2013** <http://www.i-micronews.com/reports/Uncooled-Infrared-Imaging-Market-Trends/19/391/>.
26. Lahiri, B. B.; Bagavathiappan, S.; Jayakumar, T.; Philip, J. Medical applications of infrared thermography: A review. *Infrared Phys. Technol.* **2012**, 55, 221–235.
27. Autoliv www.autoliv.com
28. FLIR www.flir.com
29. II-VI Incorporated <http://www.ii-vi.com/>
30. Umicore Electro-Optic Materials www.eom.umicore.com/en/home/
31. Amorphous Materials Inc. www.amorphousmaterials.com/products
32. Crystaltechno www.crystaltechno.com
33. International Crystal Laboratories www.internationalcrystal.net
34. Rochester Precision Optics www.rpoptics.com
35. Vitron www.vitron.de
36. Schott www.schott.com/advanced_optics/english/
37. Global Optics <http://globalopticsuk.com/>

38. Calvez, L.; Ma, H.; Lucas, J.; Zhang, X.-H. Selenium-Based Glasses and Glass Ceramics Transmitting Light from the Visible to the Far-IR. *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 129–132.
39. Cheng, J. Properties and structure of the infrared-transmitting arsenic-germanium-selenium-tin glass-ceramic system. *Huadong Huagong Xueyuan Xuebao* **1982**, *3*, 337–351.
40. Cheng, J. Phase separation and controlled crystallization of non-oxide. *J. Non. Cryst. Solids* **1986**, *80*, 52–68.
41. Ma, H.; Zhang, X.-H.; Lucas, J. Infrared transmitting chalcogenide glass ceramics. *J. Non. Cryst. Solids* **2003**, *317*, 270–274.
42. Mecholsky, J. J.; Moynihan, C. T.; Macedo, P. B.; Srinivasan, G. R. Microstructure and properties of an infra-red transmitting chalcogenide glass-ceramic. *J. Mater. Sci.* **1976**, *11*, 1952–1960.
43. Zhang, X.-H.; Ma, H.; Lucas, J. A new class of infrared transmitting glass-ceramics based on controlled nucleation and growth of alkali halide in a sulphide based glass matrix. *J. Non. Cryst. Solids* **2004**, *337*, 130–135.
44. Zhu, S.; Ma, H.; Calvez, L.; Zhang, X.-H.; Lucas, J.; Adam, J.-L.; Shang, H.; Rouxel, T. Optical and mechanical properties of far infrared transmitting glass-ceramics. *J. Non. Cryst. Solids* **2007**, *353*, 1298–1301.
45. Mecholsky, J. J. Microstructural Investigation of a Chalcogenide Glass Ceramic. *Cathol. Univ. Am. - Washington, D.C.* **1973**.
46. Shiryaev, V. S.; Churbanov, M. F. Preparation of high-purity chalcogenide glasses. In *Chalcogenide glasses Preparation, properties and applications*; Adam, J.-L.; Zhang, X., Eds.; Woodhead Publishing, **2014**, 3–35.
47. Calvez, L. Transparent chalcogenide glass-ceramics. In *Chalcogenide glasses Preparation, properties and applications*; Adam, J.-L.; Zhang, X.-H., Eds.; Woodhead Publishing, **2014**, 310–343.
48. Hubert, M. Verres et vitrocéramiques de chalcogénures: Nouvelles méthodes de synthèse et dopage par les ions de terres rares, Université de Rennes 1, **2012**.
49. Hubert, M.; Delaizir, G.; Monnier, J.; Godart, C.; Ma, H.; Zhang, X.-H.; Calvez, L. An innovative approach to develop highly performant chalcogenide glasses and glass-ceramics transparent in the infrared range. *Opt. Express* **2011**, *19*, 23513–23522.
50. Calvez, L.; Zhang, X.-H.; Hubert, M.; Delaizir, G. Process for obtaining a glass-ceramic material that is optically transparent in the infrared. WO 2012/076527 A1, **2012**.

Chapitre 1 : Mécanosynthèse

1.1	<i>Introduction</i>	28
1.1.1	Mécanosynthèse : définition, applications et principe	28
1.1.2	Fonctionnement du broyeur planétaire	30
1.1.3	Inconvénients de la mécanosynthèse	34
1.2	<i>Etude du composé vitreux stable GeSe₄</i>	35
1.2.1	Choix de la composition	35
1.2.2	Description de la synthèse	36
1.2.3	Cinétique du broyage des éléments Ge et Se	38
1.2.3.1	Broyage du germanium	38
1.2.3.2	Broyage du sélénium	40
1.2.4	Analyse structurale de l'amorphisation du composé GeSe ₄	42
1.2.4.1	Coloration de la poudre	42
1.2.4.2	Diffraction des rayons X	42
1.2.4.3	Calorimétrie différentielle à balayage	43
1.2.4.4	Spectroscopie Raman	45
1.2.4.5	Résonance magnétique nucléaire	46
1.3	<i>Etude du composé vitreux instable 80GeSe₂-20Ga₂Se₃</i>	49
1.3.1	Contexte	49
1.3.2	Etude structurale de l'amorphisation	50
1.3.2.1	Coloration de la poudre	51

1.3.2.2	Diffraction des rayons X.....	51
1.3.2.3	Granulométrie de la poudre	52
1.3.2.4	Calorimétrie différentielle à balayage.....	53
1.3.2.5	Spectroscopie Raman.....	54
1.3.2.6	Résonance magnétique nucléaire	56
1.3.3	Influence des paramètres	58
1.4	<i>Etude de compositions hors diagramme vitreux : $Ge_5Ga_{20}Se_{75}$, $Ge_{40}Ga_5Se_{55}$</i>	60
1.4.1	Objectifs	60
1.4.2	Choix des compositions	61
1.4.3	Analyse structurale du $Ge_5Ga_{20}Se_{75}$	62
1.4.3.1	Coloration de la poudre	62
1.4.3.2	Diffraction des rayons X.....	63
1.4.3.3	Calorimétrie différentielle à balayage.....	63
1.4.4	Analyse structurale du $Ge_{40}Ga_5Se_{55}$	64
1.4.4.1	Coloration de la poudre	64
1.4.4.2	Diffraction des rayons X.....	65
1.5	<i>Conclusion</i>	66
1.6	<i>Bibliographie</i>	68

1.1 Introduction

1.1.1 Mécanosynthèse : définition, applications et principe

La mécanosynthèse est une technique permettant la production de matériaux sous forme de poudre sous l'effet d'une succession de chocs mécaniques sur les particules, à l'intérieur d'un conteneur.

Au-delà de la diminution de la taille des particules, la mécanosynthèse peut avoir de nombreux effets sur la matière broyée comme la production de dispersions solides, la transition de phases à l'état solide,^{1,2} l'activation de réactions chimiques ou encore la production de phases amorphes. Ces transformations ont été observées et étudiées depuis longtemps dans le domaine des matériaux métalliques et intermétalliques.³⁻¹⁴ En effet, la mécanosynthèse a été développée dans les années 1960 et ses premières applications concernaient la fabrication de super alliages de nickel,¹⁵ alliages renforcés par dispersion d'oxyde, ainsi que d'alliages d'aluminium.^{16,17} De nombreux alliages ne peuvent être obtenus en grande quantité par les traitements habituels du fait de l'impossibilité d'atteindre des vitesses de trempe suffisantes. Dans certains cas, la différence très importante entre les températures de fusion des constituants d'un alliage rend également difficile sa production.¹⁸ Le broyage mécanique permet une synthèse à température ambiante et s'affranchit de l'étape, souvent contraignante, de trempe du bain fondu. Par conséquent, cette technique a été de plus en plus utilisée pour la fabrication de toute sorte d'alliages comme Fe-Al,^{14,19} ZnSe,²⁰ CoNbSn,²¹ PbMgNbTi.²²

Une application plus récente de la mécanosynthèse est la production de matériaux moléculaires amorphes pour des buts pharmaceutiques. Les matériaux amorphes sont mieux assimilés par l'organisme du fait de leur surface spécifique plus grande.^{23,24} Le broyage mécanique permet de diminuer la taille des particules et d'augmenter le ratio surface/volume des grains.²³⁻²⁵ Par ailleurs, la fusion-trempe classiquement utilisée pour fabriquer les matériaux amorphes conduit à la dégradation chimique des produits pharmaceutiques à haute température.

L'amorphisation est, parmi toutes les transformations induites par la mécanosynthèse, sûrement la plus étudiée par les utilisateurs de cette technique. La production des alliages,

des produits pharmaceutiques et éventuellement des verres repose sur ce processus, qui, à ce jour, n'a pas été complètement élucidé.

En 1983, Koch *et al.* ont été les premiers à étudier l'amorphisation de l'alliage $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{40}$ par mécanosynthèse des éléments métalliques purs.¹³ D'autres études ont été effectuées sur l'amorphisation des alliages métalliques comme Ni_xZr_y ,^{11,12} Hf-Al, Hf-Cu, Zr-Co, Zr-Fe, Cu-Al, Sn-Ni ou Al-Ni-Fe-Gd.²⁶ Également, l'amorphisation des composés moléculaires comme le lactose-mannitol a été étudiée. Il est à noter que seules quelques études d'amorphisation ont été publiées sur des systèmes chalcogènes comme Ga-Se, Ge-Se ou encore Ge-GeSe.²⁷⁻³¹ L'étude de l'amorphisation de matériaux métalliques purs, comme le germanium ou le sélénium, a également été rapportée.¹⁰ L'ensemble de ces études a conduit à l'élaboration de plusieurs théories censées expliquer l'amorphisation des éléments cristallins durant le broyage mécanique. Deux grands axes peuvent être dégagés, l'un suppose une réaction chimique à l'état solide, l'autre, une fusion-trempe localisée.

Dans le cas d'une réaction solide, au-delà de la fine taille des particules atteinte durant le broyage, plusieurs facteurs pourraient être, ensemble ou indépendamment, à son origine. Selon Fecht, les chocs mécaniques, les fractures, les cisaillements ou encore les dislocations, que subit la matière durant la mécanosynthèse, provoquent la formation de défauts qui déstabilisent la structure cristalline.³² Un autre paramètre conduisant à une réaction solide serait la diffusion des éléments, notamment lorsqu'ils présentent des rayons atomiques très différents. La différence de vitesse de diffusion des éléments favoriserait la formation d'un matériau amorphe plutôt que cristallin.³³

Le modèle de la trempe liquide suppose une fusion partielle des particules de poudre sous l'impact des billes suivie d'une trempe ultra-rapide. Une partie de l'énergie mécanique engendrée par les chocs entre les billes et la matière broyée, est transformée en énergie thermique et conduit à la fusion locale de la poudre. Comme la collision ne dure qu'une fraction de seconde, la température locale redescend très rapidement. Par conséquent, la couche liquide précédemment formée est rapidement refroidie. Le mouvement du broyeur et des billes assure la répartition homogène de cette séquence de fusion-trempe dans la totalité de la poudre. Cette théorie peut être appuyée par plusieurs modèles basés sur la thermodynamique d'équilibre (Lindman,^{26,34} Giggs-Thomson,³⁵ Fetch³²) qui expliquent la diminution de la température de fusion d'un composé avec l'augmentation du nombre de défauts présents dans sa structure. Cependant, l'information concernant les températures

atteintes durant le broyage est contradictoire. La mesure directe de la température au moment de la collision n'est pas possible. Des simulations théoriques ont montré que l'augmentation de la température ne dépasse pas quelques centaines de kelvins et serait ainsi insuffisante pour provoquer la fusion des particules.³⁶ D'autre part, l'échauffement global de la jarre et des éléments de broyage durant la mécanosynthèse est à prendre en compte.

Dans le cas des systèmes moléculaires la constatation suivante a été faite : le broyage à basse température (inférieure à la T_g du composé amorphe final) et/ou avec une forte intensité du broyage conduit à l'amorphisation de la poudre ;^{25,37} le broyage à haute température (supérieure à la T_g du composé amorphe final) et/ou avec une faible intensité du broyage provoque une transformation polymorphique du système cristallin.^{2,38,39}

1.1.2 Fonctionnement du broyeur planétaire

Différents types de broyeur sont commercialisés : à rotor, à couteaux, broyeur-mixeurs à couteaux, à mortier, à disques, à billes, broyeurs planétaires, vibro-broyeurs, etc).^{40,41} Les éléments de broyage (jarre, billes, couteaux, disques) sont proposés en différents matériaux tels que l'acier, l'oxyde de zirconium, l'agate, le carbure de tungstène et d'autres. Le principe du broyage diffère d'un type de broyeur à l'autre. Dans le cadre de ce travail, un broyeur planétaire PM 100 (Restch®) a été utilisé. Ce type de broyeur a été adapté à un fonctionnement en mode continu pour des applications industrielles dans les années 1990.^{42,43} Ils affichent une productivité de 3 - 5 tonnes de poudre par heure.⁴⁴

Un broyeur planétaire est constitué d'un plateau circulaire, appelé « roue solaire », sur lequel est placé un ou plusieurs bols appelés « planètes ». Lors du broyage, la « roue solaire » tourne dans un sens et chaque « planète », tourne sur son propre axe mais dans le sens opposé. Le ratio entre la vitesse des « planètes » et de la « roue solaire » est de 1 : -2. Elle peut être ajustée par le fabricant en cas de besoin. Les billes de broyage sont ainsi soumises à la force centrifuge et de Coriolis (Figure 1.1).

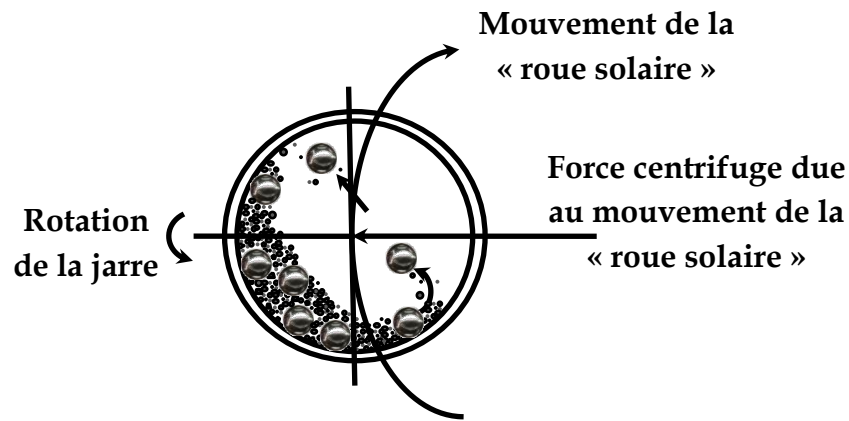


Figure 1.1 : Rotation du bol durant le broyage.

Les différences de vitesses entre les billes et les bols de broyage entraînent une interaction entre des forces d'impact et de friction libérant des énergies dynamiques importantes. La combinaison de ces forces se traduit par le degré de broyage élevé et très efficace des broyeurs planétaires à billes.

Trois régimes de broyage ont été identifiés dans un broyeur à billes en fonction de la vitesse de rotation et du diamètre interne du broyeur⁴⁵ :

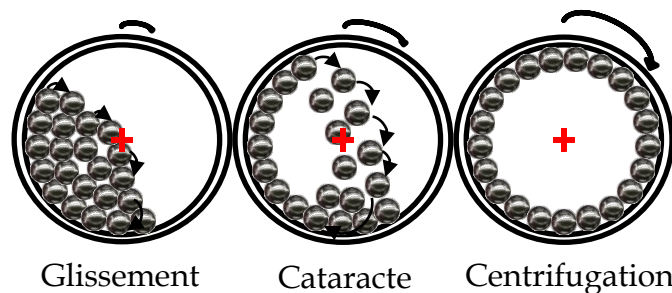


Figure 1.2 : Trois régimes de déplacement des billes en fonction de la vitesse de rotation (vue selon l'axe vertical).

Plusieurs variables influent le processus de broyage :

- type de broyeur
- caractéristiques des billes de broyage (matériau, diamètre)
- durée du broyage
- température du broyage
- éléments à broyer
- nombre de billes de broyage
- masse de la charge
- rapport masse des billes/masse de la charge
- vitesse

- atmosphère (atmosphère inerte ou réactive)
- pression
- ...

Le type du broyeur va surtout conditionner la taille finale des particules.⁴⁶ Grâce à leur intensité de broyage, les broyeurs planétaires peuvent produire des poudres de taille nanométrique.

Les billes doivent être plus denses que les éléments à broyer. Généralement, plus la densité et le diamètre des billes augmentent, meilleur sera le résultat de broyage grâce à la force des collisions plus importante. Suryanarayana *et al.* ont remarqué qu'une énergie des collisions plus grande peut être atteinte en utilisant des billes de différents diamètres. Les billes ayant le même diamètre finissent par suivre une même trajectoire et laissent ainsi des zones intactes. L'utilisation de billes de diamètres différents, rend leurs mouvements aléatoires et assure un broyage homogène de la charge.^{6,46,47}

La quantité de la charge est également importante puisque les billes et la matière broyée doivent avoir suffisamment d'espace pour bouger. Dans la plupart des broyeurs on prévoit un remplissage de la jarre à uniquement 50%. Pour le broyeur planétaire PM 100 on préconise 1/3 de matière, 1/3 de billes et 1/3 de vide.

L'atmosphère de broyage peut contaminer la poudre broyée, c'est pourquoi la mécanosynthèse est habituellement réalisée sous vide ou encore sous atmosphère inerte d'argon ou d'hélium. La présence d'air dans la jarre de broyage peut conduire à la formation d'oxydes.⁴⁸ Dans certains cas, l'atmosphère de broyage est choisie pour favoriser une réaction voulue. Ainsi, l'azote et l'ammoniac ont été utilisés pour produire des nitrures et l'hydrogène a été employé pour produire des hydrures.⁴⁹⁻⁵⁶

Le temps de broyage croissant permet de diminuer la taille des particules mais augmente le risque de contamination et de formation de phases non désirées.

L'augmentation de la vitesse de rotation renforce l'intensité du broyage et élève la température dans la jarre.⁶

La température du broyage joue un rôle très important. Deux températures différentes doivent être prises en compte : les variations de température locales, dues aux collisions des

billes et la température globale dans la jarre. Durant le broyage une partie de la poudre se retrouve collée à la paroi interne de la jarre, une autre partie est collée aux billes et le restant de la poudre est en mouvement libre dans le volume du bol de broyage. Selon Suryanarayana, toutes ces parties ont des températures différentes.⁶ La température de la poudre influence la diffusion et la concentration des défauts, ce qui se répercute sur les transformations de phases induites par le broyage. Selon certaines études, des températures supérieures à 200°C peuvent être atteintes dans les broyeurs planétaires. Par exemple, sur la figure 1.3 sont présentés les résultats obtenus avec le broyeur Fritsch P-5 avec deux jarres de dimensions différentes et des vitesses de rotation différentes.⁵⁷

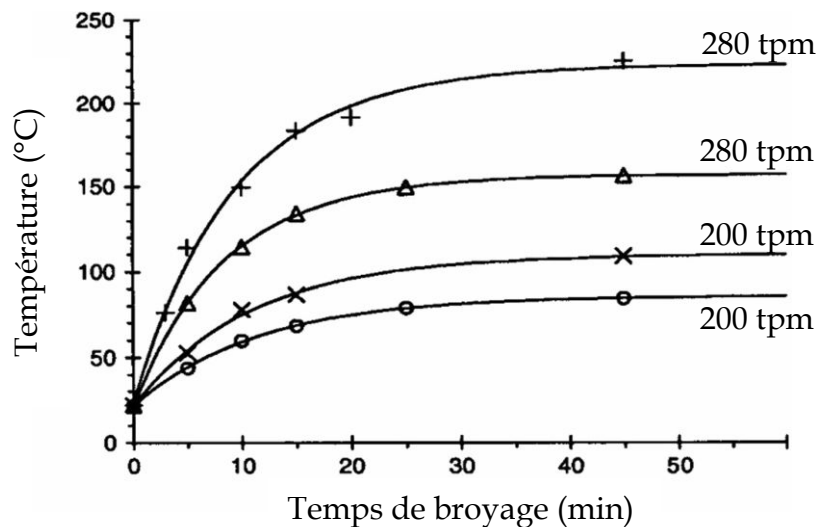


Figure 1.3 : Evolution de la température dans le bol en fonction du temps de broyage (+ (280 tpm) et x (200 tpm) : données enregistrées avec 100 billes placées dans un bol de diamètre de 10 cm ; Δ (280 tpm) et o (200 tpm) : données enregistrées avec 50 billes placées dans un bol de diamètre de 7,5 cm).

Les courbes présentées sur la figure 1.3 indiquent que la température dans le bol peut être élevée en augmentant la vitesse de broyage. Dans le cadre de cette même étude une température de 327°C a été enregistrée à 318 tours par minute (tpm).⁵⁷ A très forte vitesse de rotation, une décroissance de la température est attendue puisque les billes restent « collées » à la paroi de la jarre trop longtemps, en diminuant la température et l'efficacité du broyage.⁵⁸ Ces résultats suggèrent que les températures plus importantes des billes résultent de collisions obliques et de frottement, tandis que les basses températures et les fortes puissances de broyage sont dues à des collisions frontales.

Un des points faibles de la mécanosynthèse est la contamination des produits à broyer. La petite taille des particules broyées, la présence d'une grande surface et la formation de nouvelles surfaces durant le broyage contribuent à la contamination de la poudre.⁶

L'atmosphère, mais également les éléments de broyage peuvent être sources d'impuretés. En effet, les billes en acier peuvent apporter une contamination en fer. Le carbure de tungstène et les céramiques sont plus inertes mais une contamination reste possible. La diminution du temps de broyage est une des solutions les plus concrètes afin de remédier à ce problème.

Par ailleurs, l'objectif de la mécanosynthèse est de préparer une poudre de taille voulue pour l'application qui suit. Cependant, la diminution de la taille des particules peut être empêchée dans certains cas par la soudure de petites particules conduisant à la formation de plus grandes entités (Figure 1.4).

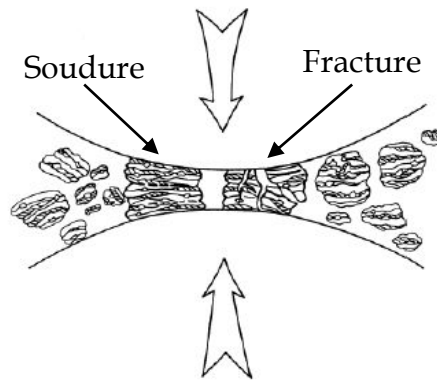


Figure 1.4 : Fracture et soudure des éléments broyés lors du choc entre deux billes ou entre une bille et la paroi interne du bol.

1.1.3 Inconvénients de la mécanosynthèse

L'objectif de cette thèse, détaillé dans la partie introductive, est de mettre au point une nouvelle technique de synthèse de verres et vitrocéramiques pour l'optique infrarouge afin de réduire les coûts de production. Cette nouvelle technique est constituée de deux étapes, la mécanosynthèse, décrite ci-dessus, et le frittage de la poudre qui sera présenté dans le chapitre 2. Cette technologie est développée pour concurrencer à l'échelle industrielle la synthèse classique, par fusion-trempe, des verres de chalcogénures. Une fabrication en continu de lentilles infrarouges pourrait ainsi être envisagée. Cela suppose, entre-autre, une production de poudre en grandes quantités. Cependant, le travail avec des produits pulvérulents peut s'avérer très dangereux et exige la prise en compte des risques liés à la manipulation de poudres ainsi que la mise en place de mesures de prévention.

Un matériau pulvérulent est un produit solide, constitué de fines particules peu ou pas liées entre elles et qui dans certaines conditions, présente le comportement d'un liquide. La

manipulation de matières pulvérulentes entraîne généralement la dispersion d'une partie de ces matériaux dans l'atmosphère. Cette situation peut être à la base de deux risques majeurs : celui d'une intoxication des personnes exposées et celui d'incendies ou d'explosions.

Les particules inhalées peuvent être irritantes, corrosives, fibrosantes, toxiques, allergisantes ou pathogènes de par leur nature. De plus, si les particules inhalées ne sont pas particulièrement nocives, le risque de surcharge pulmonaire est à prendre en compte.

La dispersion dans l'air des poudres de granulométrie fine ($< 200 \mu\text{m}$) peut constituer occasionnellement des nuages explosifs. En effet, les opérations courantes de mise en œuvre de produits pulvérulents ou encore la mauvaise étanchéité des appareils conduisent généralement au dépôt de fines couches de poudres. Un courant d'air peut par la suite mettre en suspension cette poudre pour créer des nuages dangereux.

Cependant, les verres de chalcogénures sont sensibles à diverses impuretés qui absorbent dans l'infrarouge, comme l'oxygène, l'hydrogène, le carbone et bien d'autres. Il est donc envisageable de placer l'entière ligne de production des lentilles infrarouges dans une chambre à accès limité, sous atmosphère inerte. Cela limiterait le contact du personnel avec le produit pulvérulent.

Des réglementations concernant la surveillance des atmosphères de travail, l'assainissement de l'air, la ventilation et la toxicité des produits chimiques ont été formulées. Leur respect est donc à prendre en compte par les éventuels fabricants de lentilles infrarouges par mécanosynthèse couplée à un frittage.

1.2 Etude du composé vitreux stable GeSe_4

1.2.1 Choix de la composition

Un verre de chalcogénure est considéré stable lorsque la différence entre sa température de cristallisation T_x et sa température de transition vitreuse T_g est supérieure à 100°C . Dans le cas contraire, la synthèse et la mise en forme du verre deviennent difficiles à cause du fort risque de cristallisation.

Le sélénium est un bon formateur de verre mais sa T_g est trop basse (30°C) pour qu'il puisse être exploité. Il est donc associé à des éléments des groupes III, IV et V du tableau

périodique, comme par exemple l'arsenic ou le germanium. Ces derniers augmentent la T_g du verre et améliorent ses propriétés mécaniques.

GeSe_4 est un verre stable ($\Delta T > 135^\circ\text{C}$, $T_g = 165^\circ\text{C}$, $T_x > 300^\circ\text{C}$), synthétisé par voie classique de fusion-trempe et largement étudié pour sa transparence dans le domaine infrarouge.^{59,60} Les nombreuses données disponibles dans la littérature concernant les propriétés et la structure de ce verre vont faciliter l'évaluation de la mécanosynthèse utilisée dans le cadre de ce travail.⁶¹⁻⁶³ De plus, il s'agit d'un composé binaire, fait qui rend plus aisée son analyse structurale et facilite l'étude du passage de la phase cristalline à la phase amorphe induit par le broyage mécanique.

Finalement, l'étude de l'amorphisation du germanium et du sélénium durant la mécanosynthèse servira de base pour l'étude ultérieure d'un composé ternaire qui contient en plus du gallium (composition $\text{Ge}_{23,53}\text{Ga}_{11,76}\text{Se}_{64,71}$ soit $80\text{GeSe}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{Se}_3$).

1.2.2 Description de la synthèse

Le même mode opératoire, décrit ci-dessous, a été utilisé pour les diverses mécanosynthèses réalisées. Seuls les paramètres de broyage tels que la masse des produits, la vitesse de rotation, le nombre de billes ou encore le temps de broyage ont été adaptés à chaque expérience en fonction de l'objectif de celle-ci. Initialement, ces paramètres ont été choisis en fonction des consignes du fabricant et des précédentes études.⁶⁴ Néanmoins, l'importance de chaque paramètre de broyage sera détaillée par la suite, dans la partie 1.3.3 *Influence des paramètres*.

La synthèse de poudres amorphes a été réalisée dans le broyeur planétaire Retsch® PM 100 (Figure 1.5), en utilisant un bol (volume de 125 ml) et des billes (diamètre de 20 mm, masse de 62,5 g) en carbure de tungstène (WC). Afin de réduire au maximum le risque de pollution, les éléments du broyage doivent présenter une inertie chimique importante et des propriétés mécaniques plus élevées que celles des matériaux broyés. Compte tenu de la dureté des éléments à broyer (sélénium, germanium et gallium) et des matériaux proposés par le fabricant des broyeurs (tableau 1.1), le choix s'est arrêté sur le carbure de tungstène.

Tableau 1.1 : Dureté des matériaux à broyer et des éléments de broyage.

Matériau	Dureté (Mohs)
Gallium	1,5
Sélénium	2
Germanium	6
Acier inoxydable	5
Acier trempé	6
Agate	7
Oxyde de zirconium	8,5
Carbure de tungstène	9

Il est à noter que le broyeur planétaire a été placé dans une boîte à gants et les synthèses ont été entièrement réalisées sous atmosphère contrôlée d'argon (H_2O et $\text{O}_2 < 10$ ppm) afin d'éviter la contamination des poudres par l'oxygène et l'eau.

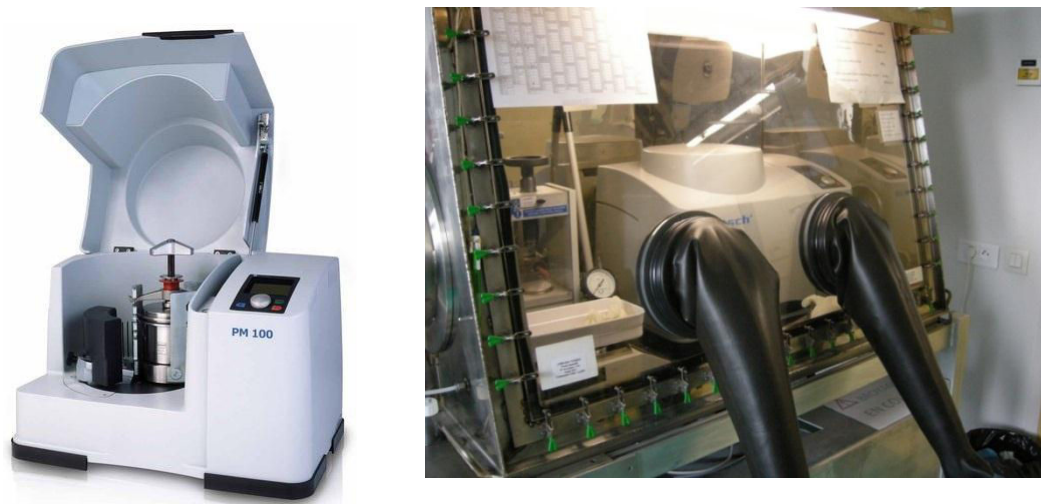


Figure 1.5 : Broyeur planétaire Retsch® PM 100 placé dans une boîte à gants.

Pour chaque synthèse, les différents éléments broyés ont été introduits dans la jarre en quantités stœchiométriques et sous leur forme brute, métallique (germanium : Umicore, 5N, cassé dans la boîte à gants avant le broyage afin d'obtenir des morceaux d'une taille moyenne de 2 mm ; sélénium : Umicore, 5N, sous forme de billes de diamètre moyen de 2 mm ; gallium : Materion, Etats-Unis, 5N, sous forme de billes de diamètre moyen de 1,5 mm) (Figure 1.6).

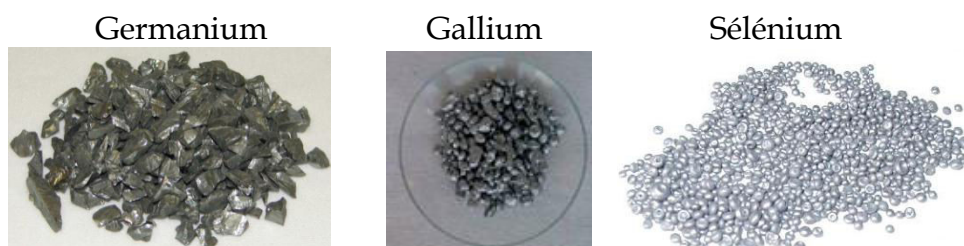


Figure 1.6 : Les éléments chimiques utilisés pour la mécanosynthèse.

Par ailleurs, afin d'éviter la surchauffe du système, un cycle de broyage a été imposé, alternant une rotation pendant 3 minutes dans un sens, une pause de 3 minutes et une rotation durant 3 minutes dans le sens opposé.

Finalement, le broyage a été régulièrement arrêté afin de récupérer un échantillon de poudre pour suivre l'évolution structurale de celle-ci et, entre autre, identifier, grâce à l'analyse par diffraction des rayons X, le moment où le mélange devient complètement amorphe.

1.2.3 Cinétique du broyage des éléments Ge et Se

Avant d'étudier la mécanosynthèse du composé binaire GeSe_4 , l'évolution d'une part du germanium et, d'autre part, du sélénium lors du broyage a été étudiée.

1.2.3.1 Broyage du germanium

Les paramètres de broyage du germanium sont réunis dans le tableau 1.2. Puisqu'il s'agit d'un métal avec une dureté relativement élevée (6 sur l'échelle Mohs) une modification lente de sa structure était attendue. Par conséquent, une masse réduite de seulement 10 g a été soumise à la mécanosynthèse.

Tableau 1.2 : Paramètres de broyage du germanium.

$m_{\text{produits de départ}}$ (g)	$\frac{m_{\text{billes}}}{m_{\text{poudre}}}$	Nombre de billes	Vitesse de rotation (tpm)	Durée totale du broyage (heures)
10	37,5	6	300	20

Les diffractogrammes des rayons X présentés dans ce manuscrit ont été enregistrés sur le diffractomètre Phillips PW3710 ($\text{Cu } K_{\alpha 1,2}$, 1,5418 Å) dans le domaine 10 - 90° (2 θ).

Le suivi de l'évolution du germanium durant le broyage, par diffraction des rayons X, a mis en évidence la diminution de l'intensité et l'augmentation de la largeur à mi-hauteur (LMH, mieux connue sous l'acronyme FWHM, de l'anglais Full Width at Half Maximum) de ses pics (Figure 1.7).

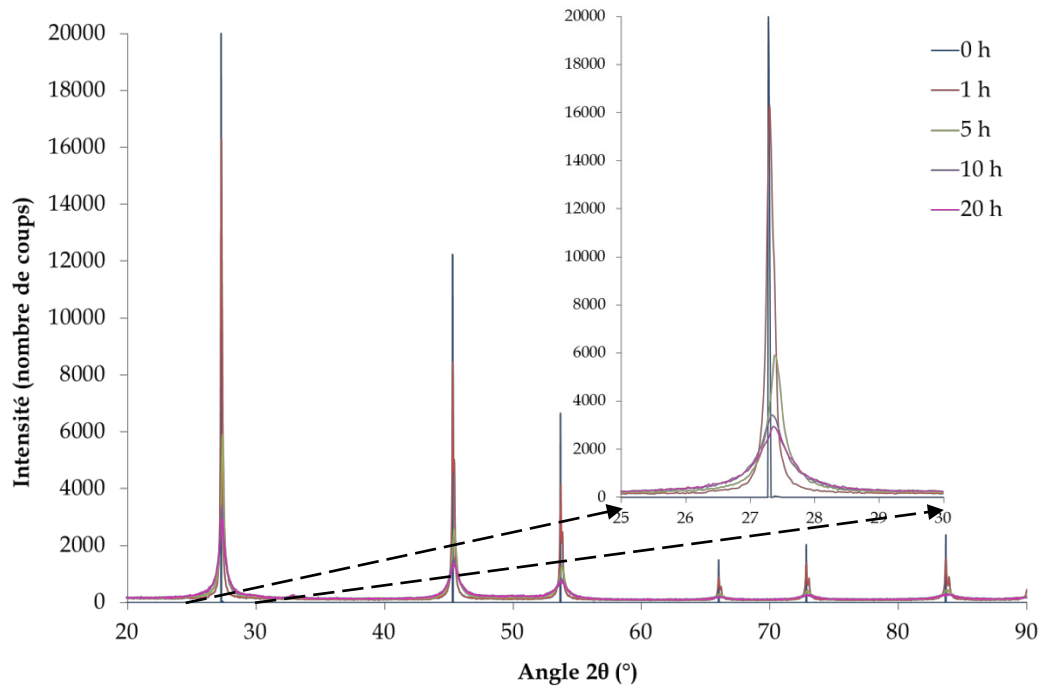


Figure 1.7 : Diffractogrammes des rayons X du germanium soumis au broyage mécanique.

Ce résultat indique une diminution de la taille des cristaux de germanium. Celle-ci a été estimée *via* l'équation de Scherrer^{65,66} à l'aide du logiciel Match. Les valeurs obtenues sont réunies dans le tableau 1.3. On remarque que la taille des cristaux de germanium diminue de manière importante au début du broyage. Par la suite, cette diminution devient de moins en moins importante et la taille des cristaux finit par stagner autour de 10 nm.

Tableau 1.3 : Evolution de la taille des cristaux de germanium avec le temps de broyage.

Temps de broyage (heures)	Taille des cristaux (nm)
0	2872,3
1	103,7
5	24,1
10	13,0
20	10,9

Malgré la diminution de la taille des cristaux, la couleur de la poudre n'évolue pas durant le broyage, gardant un aspect gris métallique.

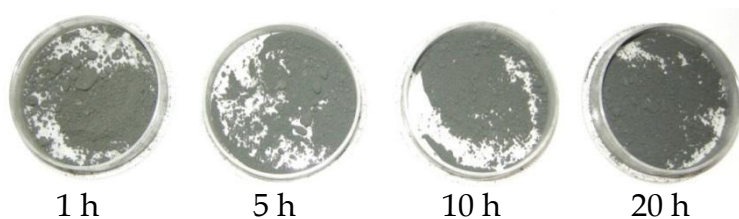


Figure 1.8 : Evolution de la couleur de la poudre du germanium durant le broyage.

Le broyage a été arrêté au moment où l'évolution des diffractogrammes n'était plus significative, à savoir, lorsque le changement de l'intensité, de la FWHM et de la taille des cristaux était devenu minime.

1.2.3.2 Broyage du sélénium

Le sélénium est connu pour être un bon formateur de verre,⁶⁷ c'est pourquoi l'obtention d'une poudre complètement amorphe était attendue à la fin de la mécanosynthèse. Les mêmes paramètres de broyage que dans le cas du germanium ont été choisis (tableau 1.4).

Tableau 1.4 : Paramètres de broyage du sélénium.

$m_{\text{produits de départ}}$ (g)	$\frac{m_{\text{billes}}}{m_{\text{poudre}}}$	Nombre de billes	Vitesse de rotation (tpm)	Durée totale du broyage (heures)
10	37,5	6	300	40

Les diffractogrammes des rayons X (Figure 1.9) montrent que les pics correspondants au sélénium cristallin disparaissent après 10 minutes de broyage laissant place à un composé complètement amorphe. En continuant la mécanosynthèse, une nouvelle phase cristalline apparaît au bout de 5 heures de broyage pour ensuite redevenir amorphe. Afin de confirmer la répétitivité de la formation d'une nouvelle phase cristalline, cette mécanosynthèse a été reproduite dans les mêmes conditions de broyage (Figure 1.10).

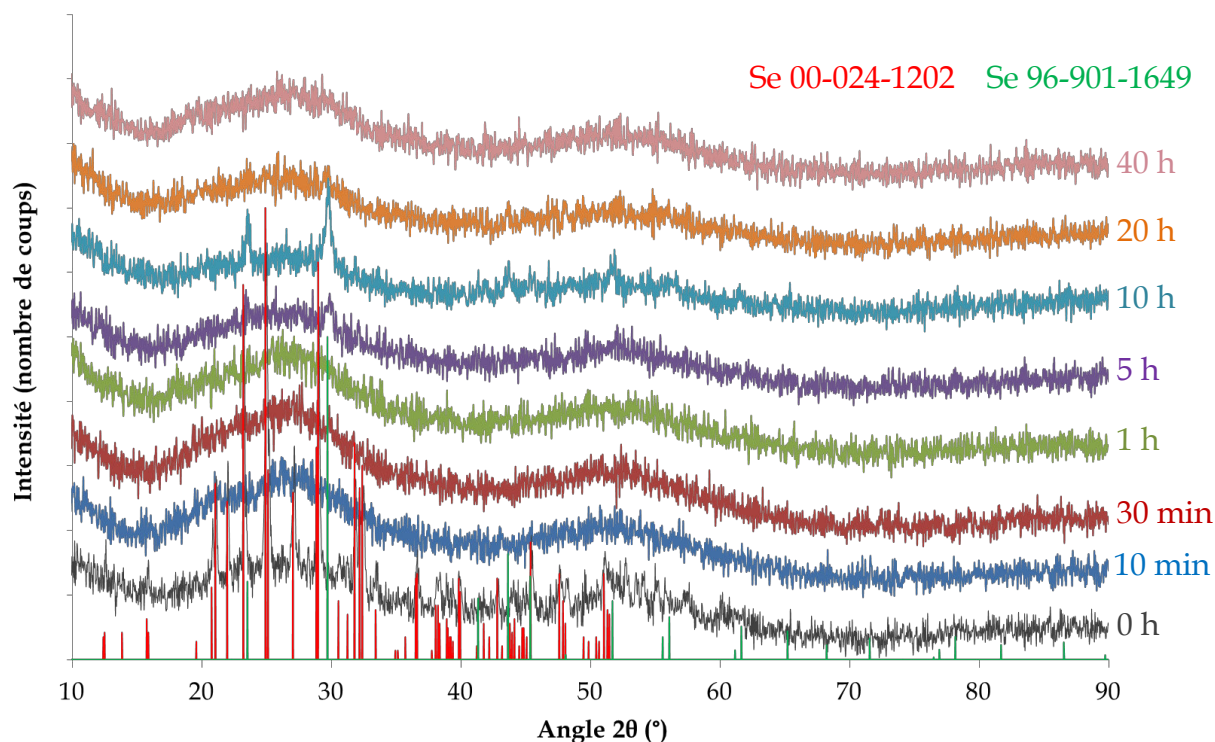


Figure 1.9 : Diffractogrammes des rayons X du sélénium soumis au broyage mécanique.

Lors de cette deuxième synthèse le même comportement du sélénium est observé, à savoir une amorphisation très rapide (10 min) de la phase cristalline initiale et formation d'une nouvelle phase cristalline après 5 heures de broyage. Dans ce deuxième cas, la phase formée durant le broyage ne disparaît pas par la suite mais au contraire, ses pics respectifs s'affinent et leur intensité augmente.

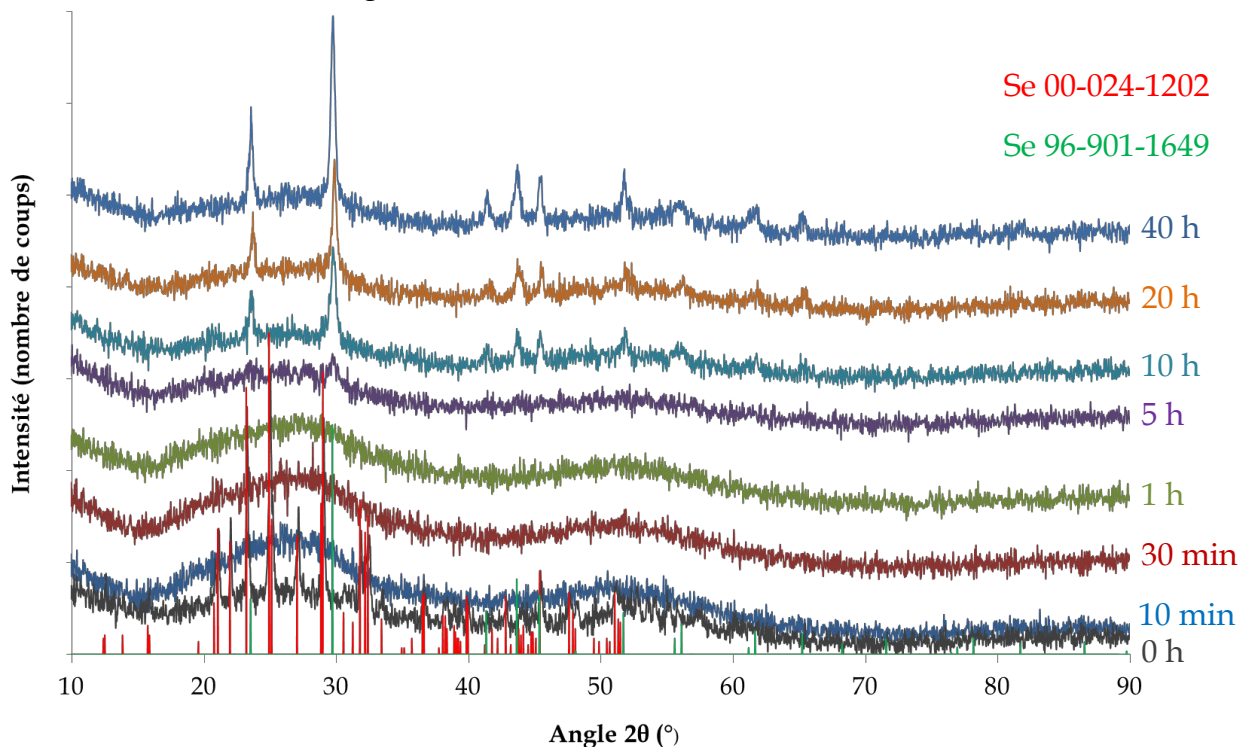


Figure 1.10 : Diffractogrammes des rayons X de la poudre de sélénium broyée durant des temps croissants.

L'analyse de ces deux phases a conduit à l'observation suivante. Le sélénium de départ se trouve dans un état cristallographique monoclinique (fiche ICDD 00-024-1202). La nouvelle phase obtenue par mécanosynthèse correspond à du sélénium hexagonal (fiche ICDD 96-901-1649).

Malgré ces importants changements de structure, la couleur de la poudre du sélénium n'évolue pas significativement. Elle vire très légèrement du gris métallique vers une couleur marron foncée après 40 heures de broyage.

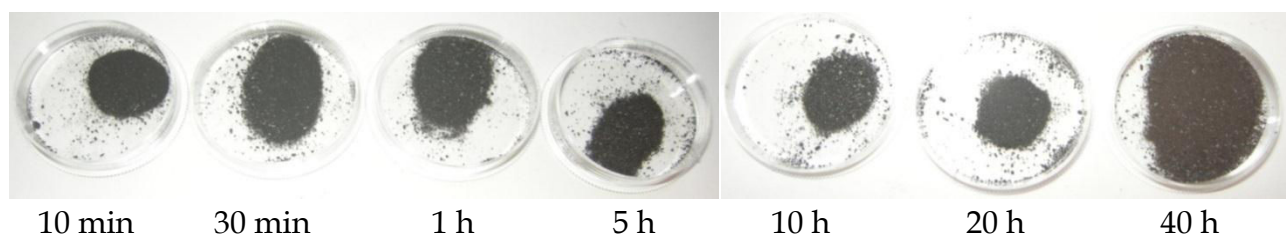


Figure 1.11 : Evolution de la couleur de la poudre de sélénium avec le temps de broyage.

1.2.4 Analyse structurale de l'amorphisation du composé GeSe_4

Les paramètres de broyage et le temps nécessaire à l'amorphisation complète du mélange Ge-Se, pesé stœchiométriquement de sorte à former GeSe_4 , sont précisés ci-dessous.

Tableau 1.5 : Paramètres de broyage du composé GeSe_4 .

$m_{\text{produits de départ}}$ (g)	$\frac{m_{\text{billes}}}{m_{\text{poudre}}}$	Nombre de billes	Vitesse de rotation (tpm)	Durée totale du broyage (heures)
20	18,75	6	300	110

1.2.4.1 Coloration de la poudre

L'évolution de la couleur de la poudre durant le broyage est présentée sur la figure 1.12. Le mélange initialement de couleur grise, devient progressivement rouge au fur et à mesure du broyage. Rappelons que la couleur du Ge et du Se ne change pratiquement pas lorsqu'ils sont broyés séparément (*cf.* 1.2.3.1 *Broyage du germanium* et 1.2.3.2 *Broyage du sélénium*). Par conséquent le changement de la couleur du mélange Ge-Se est principalement dû à la réaction progressive entre ces éléments.



Figure 1.12 : Evolution de la couleur de la poudre de composition GeSe_4 avec le temps de broyage.

1.2.4.2 Diffraction des rayons X

La figure 1.13 présente les diffractogrammes enregistrés sur les poudres broyées pendant des durées croissantes. Après 1 h de broyage, une partie du germanium reste sous forme cristalline tandis que le sélénium est rendu complètement amorphe conduisant à la disparition de ses pics caractéristiques de diffraction situés à $21,0$; $23,2$; $25,0$; $29,1$; $32,2$; et $39,8^\circ$ (2θ). Avec des temps de broyage plus longs, la proportion du germanium métallique diminue et les pics de diffraction disparaissent progressivement, indiquant un changement micro-structural de la poudre amorphe. Plus aucun pic n'est observé après 110 h de mécanosynthèse. La forme du diffractogramme devient typique d'un état amorphe signifiant que la totalité du germanium a réagi avec le sélénium pour former un verre.

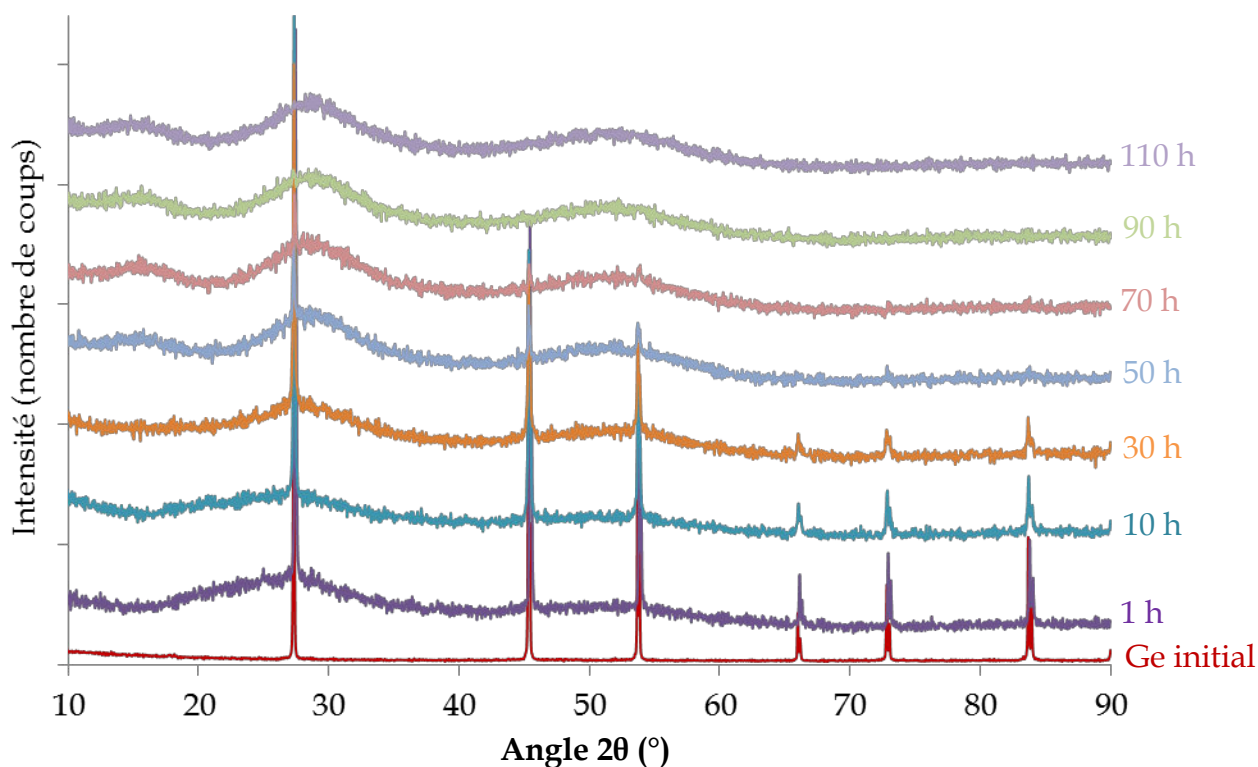


Figure 1.13 : Diffractogrammes de poudres obtenus après différents temps de broyage montrant l'amorphisation progressive du mélange Ge-Se.

1.2.4.3 Calorimétrie différentielle à balayage

Les analyses thermiques de calorimétrie différentielle à balayage (DSC, de l'anglais Differential Scanning Calorimetry), présentées dans la suite, ont été enregistrées sur des échantillons de 10 mg avec une rampe de chauffe de 10°C/min sur l'appareil DSC Q20; TA Instruments, New Castle, DE. Les valeurs *onset* qui correspondent aux débuts des phénomènes ont été enregistrées pour les différentes températures caractéristiques.

Les courbes DSC du mélange Ge-Se sont affichées sur la figure 1.14 et montrent l'évolution des propriétés thermiques de la poudre après différents temps de mécanosynthèse. La T_g de la poudre reste aux environs des 50°C jusqu'à 10 h de broyage et le pic de cristallisation est aperçu entre 100 et 150°C. Avec des temps de broyage plus longs, la transition vitreuse est décalée vers les températures plus élevées et le pic de cristallisation est absent jusqu'à 250°C. Après 90 h de broyage, la T_g est stabilisée à 168°C et reste inchangée même après 110 h de mécanosynthèse.

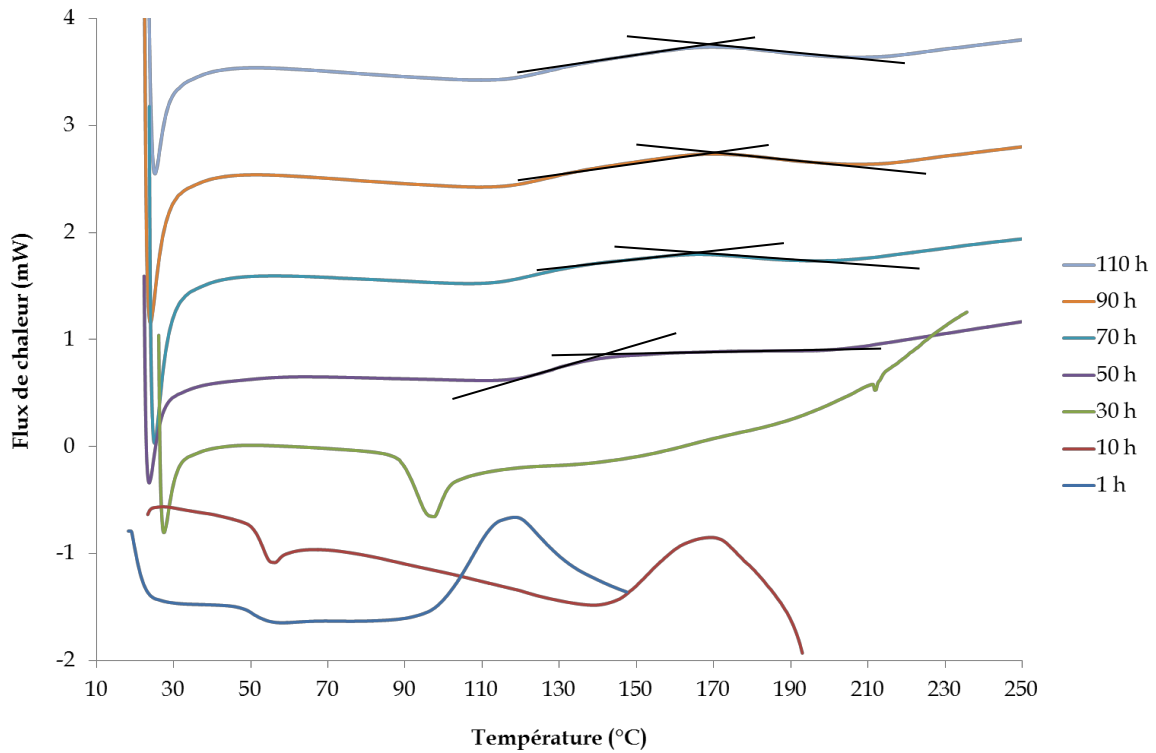


Figure 1.14 : Evolution des températures caractéristiques de la poudre GeSe_4 en fonction du temps de broyage.

La température de transition vitreuse des différents verres Ge-Se, préparés par fusion-trempe en ampoule de silice, est indiquée sur la figure 1.15.⁶¹ La T_g d'environ 50°C observée jusqu'à 10 h de broyage correspond à la transition vitreuse du sélénium pur et reflète ainsi son amorphisation mais aussi l'absence de réaction entre le sélénium et le germanium. L'importante augmentation de la T_g remarquée par la suite, démontre la réaction progressive entre les deux éléments qui conduit à la formation de phases amorphes Ge_xSe_y avec un taux de germanium croissant. La valeur de la T_g est stabilisée à 168°C après 90 h de broyage et ne change plus par la suite. Cette température correspond à la transition vitreuse du verre GeSe_4 .

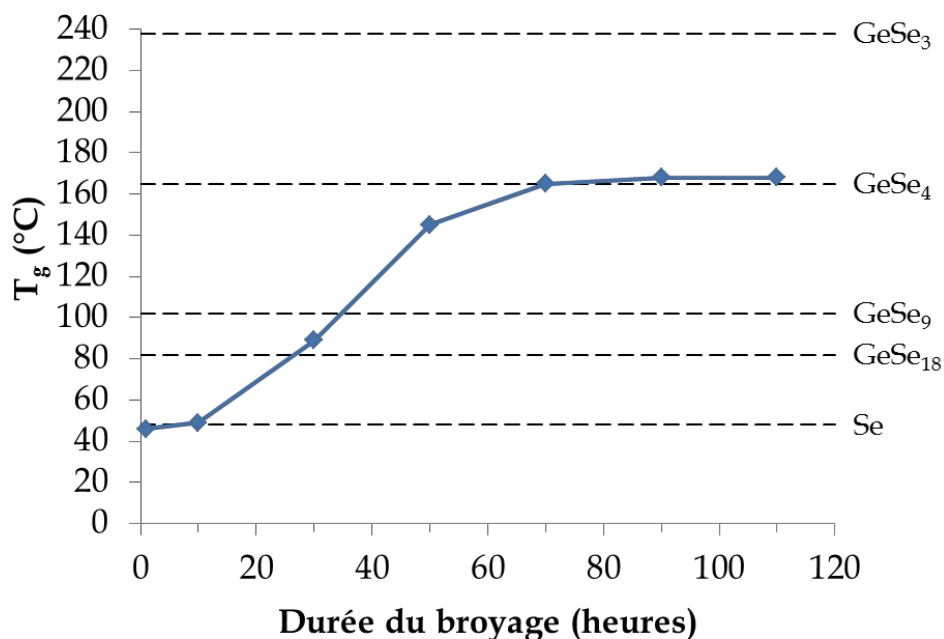


Figure 1.15 : Evolution de la température de transition vitreuse de la poudre $\text{Ge}_x\text{-Se}_y$ en fonction du temps de broyage.

1.2.4.4 Spectroscopie Raman

Toutes les analyses par spectroscopie Raman présentées dans ce manuscrit ont été réalisées par le Dr. Alain Moreac à l'Institut de Physique de Rennes UMR – CNRS 6251. Les spectres présentés sur la figure 1.16 ont été enregistrés en utilisant un laser à 633 nm. Pour limiter l'échauffement local de l'échantillon, le faisceau laser a été « défocalisé » et par conséquent, le diamètre du point d'impact augmenté. De plus, afin de réduire le risque de dégradation des échantillons, deux filtres qui divisent la puissance du laser par 1000 et 10000 ont été utilisés pour respectivement la poudre et le massif. Par conséquent, l'intensité des différents signaux n'est pas comparable entre les deux spectres. Toutes ces précautions ont conduit à l'enregistrement de signaux de faibles intensités.

La spectroscopie Raman (*Annexe 1. Spectroscopie Raman*) a été utilisée afin d'étudier la structure de la poudre complètement amorphe de composition GeSe_4 . Une comparaison a également été faite entre ce spectre et celui correspondant au même verre synthétisé par voie classique de fusion-tempe. Sur la figure 1.16, trois pics sont identifiés à 195 cm^{-1} , 215 cm^{-1} et 260 cm^{-1} respectivement. Le premier pic correspond au mode de vibration A_1 symétrique des tétraèdres $\text{GeSe}_{4/2}$ reliés par les sommets.^{63,68,69} Le pic à 215 cm^{-1} correspond à la vibration d'élongation A_1^c des tétraèdres $\text{GeSe}_{4/2}$ reliés par les arrêtes.^{63,68,69} La différence entre les intensités de ces pics indique que la structure du matériau amorphe est

principalement basée sur des tétraèdres liés par les sommets tandis que les tétraèdres liés par les arrêtes sont présents en faible quantité. Le dernier pic (260 cm^{-1}) correspond à la vibration d'élongation (modes A_1 et E_2) des liaisons Se-Se dans les chaînes ou les cycles constitués d'atomes de sélénium.^{63,68-70} Ce pic renseigne sur la présence de phases riches en sélénium dans la structure finale du verre GeSe_4 .

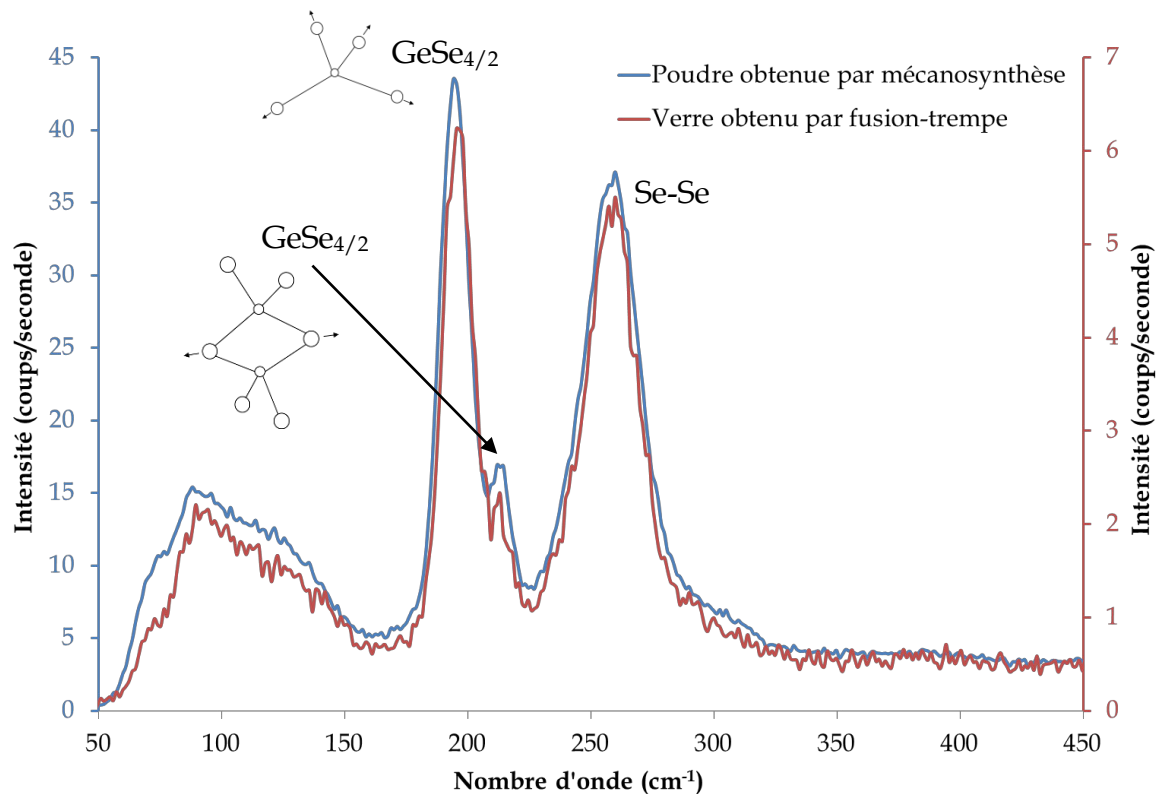


Figure 1.16 : Spectres Raman du verre GeSe_4 synthétisé par fusion-trempe et de la poudre amorphe correspondante, obtenue par broyage.

Par ailleurs, les mêmes pics sont observés sur les deux spectres indiquant que la poudre obtenue par mécanosynthèse et le verre synthétisé par fusion-trempe ont la même structure.

1.2.4.5 Résonance magnétique nucléaire

Tous les spectres RMN du ^{77}Se ($S = 1/2$) ont été enregistrés à température ambiante sur le spectromètre Avance 300 Bruker, fonctionnant à 57,28 MHz et en utilisant un rotor de 4 mm tourné sous angle magique de $54,74^\circ$ (MAS, de l'anglais Magic Angle Spinning), à 14 kHz (*Annexe 2. Résonance magnétique nucléaire*).

La RMN du solide du sélénium (^{77}Se) a été utilisée pour analyser les poudres obtenues après différents temps de broyage en commençant par le sélénium commercial. Le déplacement chimique (δ_{iso}) du sélénium est de 850 ppm.⁷¹ La largeur à mi-hauteur de son pic signale que le produit commercial est en partie amorphe avant même le début du

broyage. Ce résultat n'est pas tout à fait surprenant compte tenu du diffractogramme obtenu sur le sélénium de départ (1.2.3.2 *Broyage du sélénium*). En effet, malgré la présence de pics de diffraction, la ligne de base ainsi que la largeur à mi-hauteur de ces pics attestent d'une cristallisation incomplète.

Sur la figure 1.17 on remarque qu'après seulement 10 minutes de broyage, une partie du sélénium devient cristallin et lorsque le temps de broyage augmente, le sélénium redevient amorphe. D'autres phases cristallines formées au début du broyage sont observées entre 500 et 800 ppm. Il s'agit de différentes phases Se-Ge qui deviennent amorphes au cours de la mécanosynthèse.

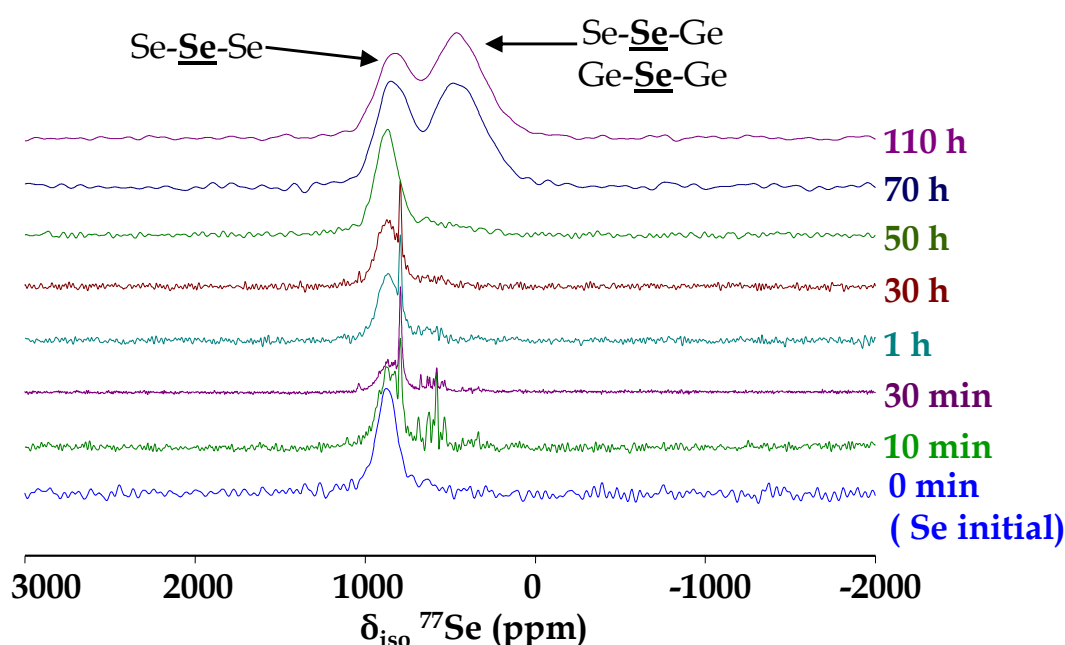


Figure 1.17 : Spectres RMN (MAS) du ^{77}Se de la poudre obtenue après différents temps de broyage.

Pendant les 60 dernières heures de broyage, l'intensité des pics correspondant au sélénium amorphe décroît tandis que l'intensité des pics correspondant aux liaisons Se-Ge (Ge-Se-Ge ou Se-Se-Ge) augmente significativement, comme présenté sur la figure 1.18. La mécanosynthèse a été poursuivie pendant encore 75 heures afin de déterminer la quantité de sélénium pouvant être incorporée dans le réseau Se-Ge. La faible diminution du pic du sélénium sur la figure 1.19 met en évidence une limite dans la proportion du sélénium directement lié au germanium. Cette conclusion, faite également grâce à la spectroscopie Raman, est en total accord avec des résultats précédents, indiquant la présence de domaines riches en sélénium dans le verre GeSe_4 .^{72,73}

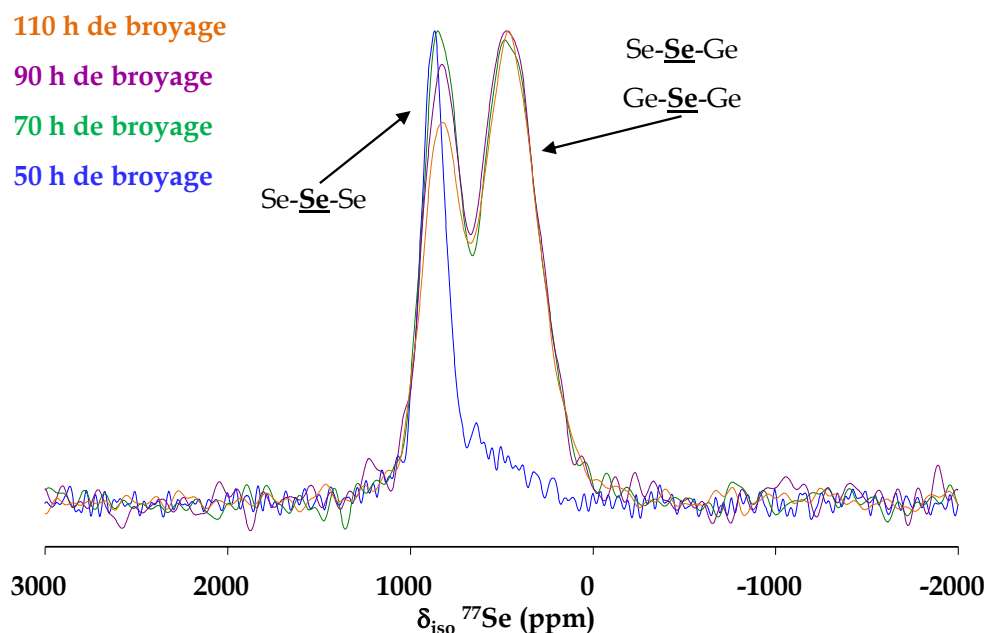


Figure 1.18 : Spectres RMN (MAS) du ^{77}Se de la poudre obtenue après 50, 70, 90 et 110 heures de broyage (normalisés par rapport au pic Ge-Se-Se/Ge-Se-Ge).

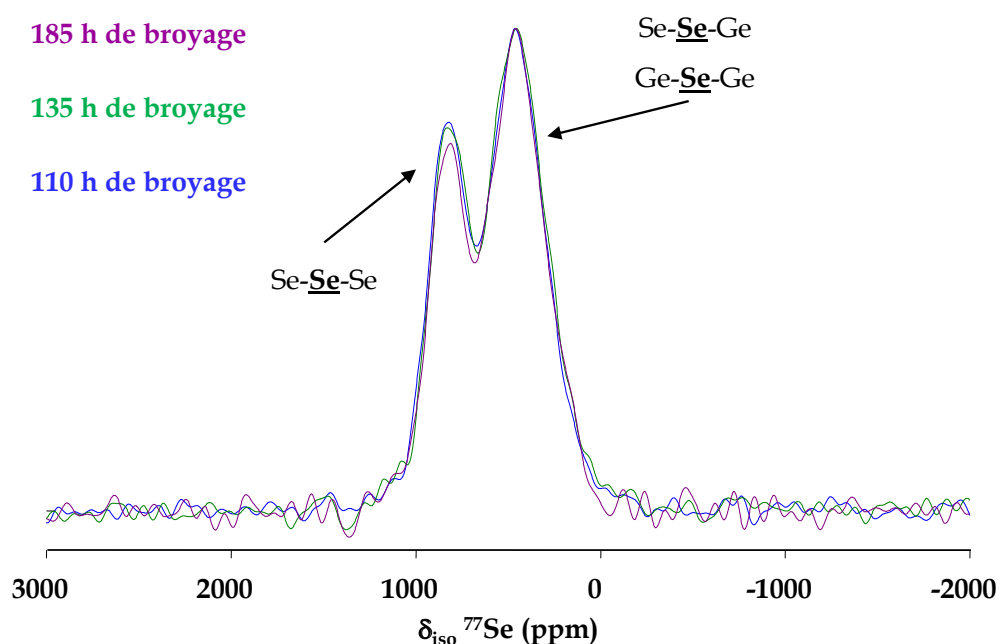


Figure 1.19 : Spectres RMN (MAS) du ^{77}Se de la poudre obtenue après 110, 135 et 185 heures de broyage (normalisés par rapport au pic Ge-Se-Se/Ge-Se-Ge).

Le spectre obtenu dans le cas de la poudre complètement amorphe a été comparé avec ceux obtenus pour deux verres GeSe_4 synthétisés par voie classique et trempés de 880°C et de 1100°C dans l'eau (Figure 1.20). Premièrement, on remarque que les deux courbes affichent la même forme ce qui atteste que la même structure du système vitreux est obtenue par les deux techniques, mécanosynthèse et fusion-trempe. Deuxièmement, l'intensité du pic correspondant au sélénium amorphe décroît avec la vitesse de la trempe et est minimale

dans le cas du broyage mécanique. Ainsi, la mécanosynthèse peut être assimilée à une trempe très rapide et permet d'incorporer plus de sélénium dans le réseau Se-Ge.

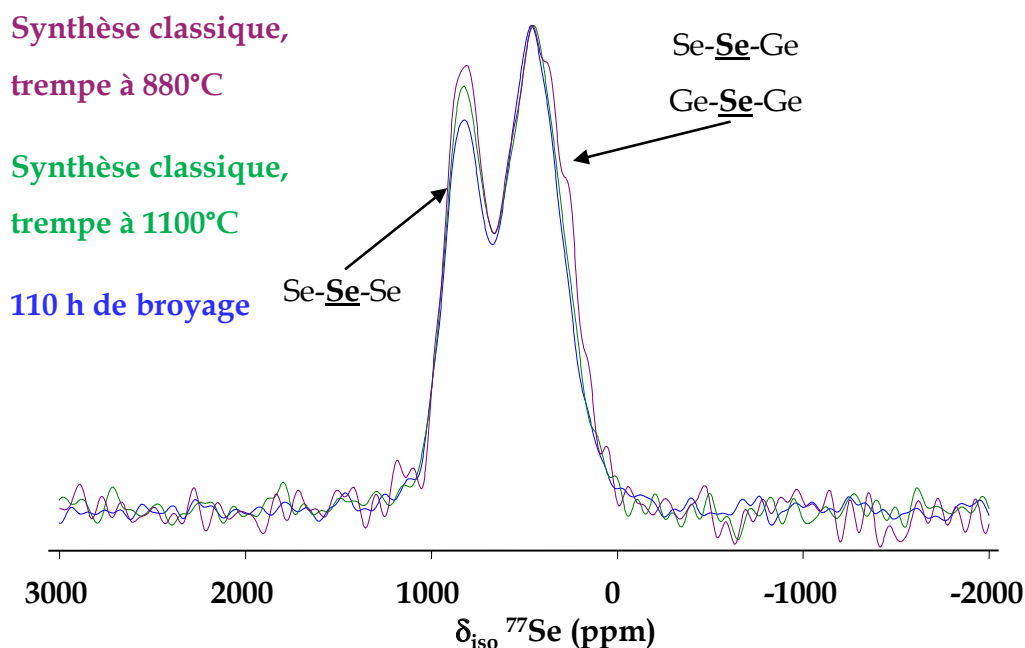


Figure 1.20 : Spectres RMN (MAS) du ^{77}Se de la poudre obtenue après 110 heures de broyage et du verre GeSe_4 synthétisé par fusion-trempe (normalisés par rapport au pic $\text{Ge-}\underline{\text{Se}}\text{-Ge}$).

1.3 Etude du composé vitreux instable $80\text{GeSe}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{Se}_3$

1.3.1 Contexte

L'étude du système ternaire Ge-Ga-Se prend place à la suite de l'étude du système binaire GeSe_4 . Malgré les différentes stœchiométries, la principale différence entre les deux composés réside dans la présence du gallium dans le verre $80\text{GeSe}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{Se}_3$. La comparaison des deux études pourrait ainsi mettre en évidence le rôle de cet élément et améliorer la compréhension globale des phénomènes engendrés par la mécanosynthèse.

Le composé $80\text{GeSe}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{Se}_3$ est considéré instable face à la cristallisation puisque son ΔT ($\Delta T = 79^\circ\text{C}$, $T_g = 370^\circ\text{C}$, $T_{x1} = 449^\circ\text{C}$ et $T_{x2} = 460^\circ\text{C}$) est en dessous de la limite qui définit un verre comme étant stable (100°C).⁷⁴ Sa sensibilité à la cristallisation et la faible conductivité thermique de la silice limitent le diamètre de ce verre à seulement 9 mm, lorsqu'il est synthétisé par voie classique de fusion-trempe dans un tube de silice.

Cependant, l'instabilité thermique transforme ce verre en un candidat potentiel à la synthèse des vitrocéramiques à condition de favoriser une cristallisation contrôlée. En effet,

comme mentionné dans l'*Introduction générale*, l'amélioration des propriétés mécaniques des verres de chalcogénures peut se faire grâce à la génération de particules cristallines au sein de la matrice vitreuse. C'est donc dans le but de synthétiser des vitrocéramiques transparentes dans l'infrarouge par la nouvelle voie de mécanosynthèse couplée à un frittage flash, que le composé $80\text{GeSe}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{Se}_3$ a été choisi.

De plus, le verre $80\text{GeSe}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{Se}_3$ synthétisé par voie classique a déjà été largement étudié et ses caractéristiques thermomécaniques et optiques sont faciles à retrouver dans de multiples articles.⁷⁴⁻⁷⁶ Comme dans le cas du verre GeSe_4 , ces informations faciliteront l'évaluation de la mécanosynthèse et l'analyse des propriétés du matériau final.

1.3.2 Etude structurale de l'amorphisation

Le broyage du composé $80\text{GeSe}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{Se}_3$ a été réalisé dans les mêmes conditions (tableau 1.6) que celui du GeSe_4 afin de rendre possible une éventuelle comparaison entre les phénomènes observés durant les deux synthèses.

Tableau 1.6 : Paramètres de broyage du composé $80\text{GeSe}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{Se}_3$.

$m_{\text{produits de départ}}$ (g)	$\frac{m_{\text{billes}}}{m_{\text{poudre}}}$	Nombre de billes	Vitesse de rotation (tpm)	Durée totale du broyage (heures)
20	18,75	6	300	50

On peut remarquer que le temps nécessaire à l'amorphisation du système $80\text{GeSe}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{Se}_3$ est considérablement plus court que dans le cas du système GeSe_4 (50 h contre 110 h). Cette accélération du processus est très probablement due à la présence du gallium dans le composé ternaire. En effet, une des théories expliquant le passage cristallin/amorphe lors de la mécanosynthèse suppose un processus de fusion-trempe local des éléments (1.1.1 *Mécanosynthèse : définition, applications et principe*). Une partie de l'énergie mécanique engendrée lors du broyage est transformée en énergie thermique et contribue à l'échauffement des éléments de broyage et des éléments broyés. Le gallium, qui possède une température de fusion très basse ($29,76^\circ\text{C}$), peut ainsi être localement fondu et créer un milieu très réactif. Très probablement, il amorce ainsi la réaction entre les trois éléments et contribue à l'amorphisation plus rapide de l'ensemble.

1.3.2.1 Coloration de la poudre

Comme dans le cas du composé GeSe_4 , le mélange initial de poudres de germanium, gallium et sélénium est de couleur métallique grise. Après seulement 30 minutes de broyage la couleur du mélange devient rouge-brique et s'éclaircit par la suite de la mécanosynthèse (Figure 1.21). Ce changement de couleur indique principalement la réaction entre les différents éléments.

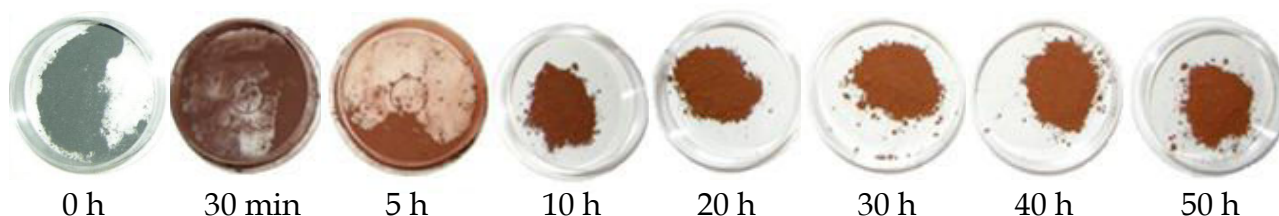


Figure 1.21 : Evolution de la couleur de la poudre de composition $80\text{GeSe}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{Se}_3$ avec le temps de broyage.

1.3.2.2 Diffraction des rayons X

L'analyse par diffraction des rayons X a permis de suivre l'amorphisation du mélange et d'identifier le moment où la poudre devient complètement amorphe pour pouvoir ensuite obtenir un verre par frittage. Sur la figure 1.22 est présentée l'évolution des diffractogrammes en fonction du temps de broyage. Après 10 heures de broyage, uniquement les pics correspondant au germanium sont observés. Au fur et à mesure de la mécanosynthèse, l'intensité de ces pics décroît suite à la diminution de la taille des particules du germanium et à l'interaction de celui-ci avec les autres éléments. Après 40 heures de broyage, un pic de faible intensité est identifié à $27,3^\circ$ (2θ). Pour éviter l'obtention d'un matériau inhomogène, 10 heures de broyage ont été ajoutées pour finalement obtenir une poudre amorphe.

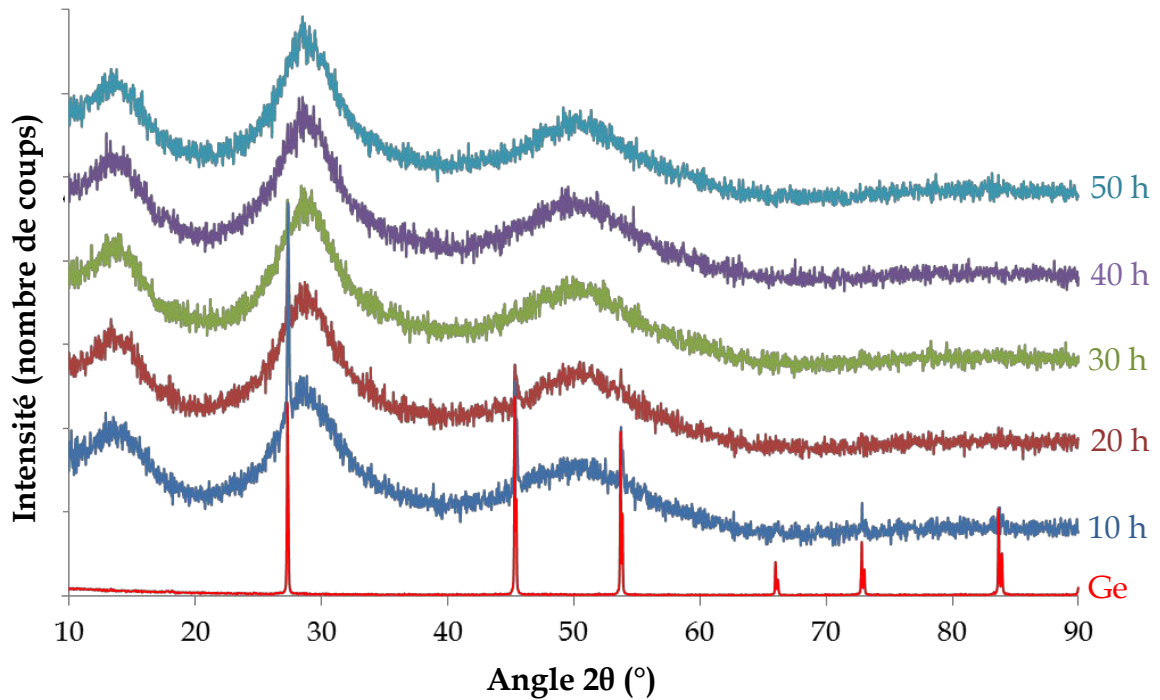


Figure 1.22 : Diffractogrammes de poudres de composition $80\text{GeSe}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{Se}_3$ obtenues après 10, 20, 30, 40 et 50 heures de broyage.

1.3.2.3 Granulométrie de la poudre

La poudre obtenue après 50 heures de broyage a été soumise à une analyse granulométrique afin d'estimer la taille des particules qui la constituent (Figure 1.23).

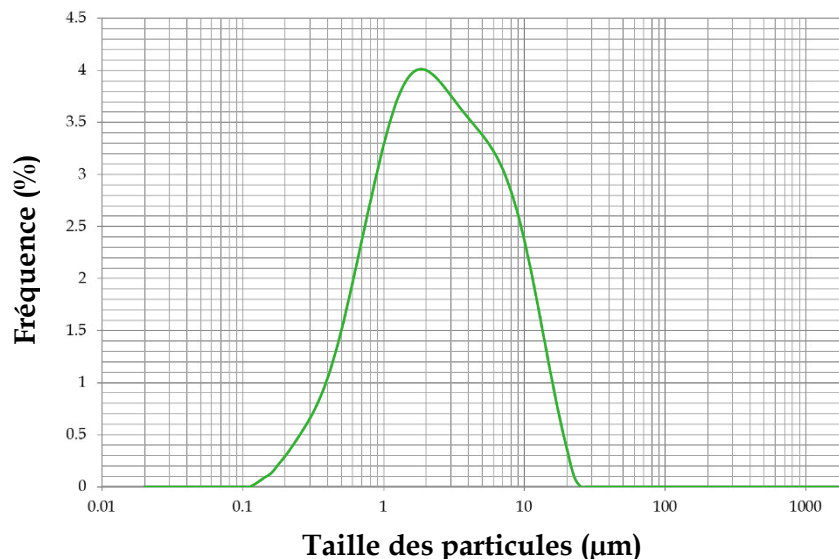


Figure 1.23 : Analyse granulométrique de la poudre de composition $80\text{GeSe}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{Se}_3$ obtenue après 50 heures de broyage.

La figure 1.23 met en évidence la présence de particules avec une taille réduite, comprise entre 0,1 et 25 μm . Le diamètre médian D_{50} (50% de la population de particules ont une taille inférieure à la valeur D_{50}) a été estimé à 2,51 μm .

1.3.2.4 Calorimétrie différentielle à balayage

L'analyse DSC de la poudre prélevée après différents temps de broyage a permis de suivre l'évolution des températures caractéristiques du mélange Ge-Ga-Se. Les résultats obtenus sont réunis sur la figure 1.24 et dans le tableau 1.7. Dès les temps de broyage les plus courts, une température de transition vitreuse et des pics de cristallisation sont observés sur les courbes thermiques. Contrairement au composé GeSe_4 , qui affichait en début de mécanosynthèse une T_g caractéristique du sélénium (48°C), le composé $80\text{GeSe}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{Se}_3$ présente une T_g élevée de 345°C dès 3 heures de broyage. Ce résultat indique que le sélénium a eu le temps de réagir avec les deux métaux et que la réaction entre les trois éléments est rapidement amorcée par le broyage mécanique. Cela confirme les remarques faites sur le temps de broyage significativement plus court dans le cas du composé ternaire et sur le rôle du gallium qui accélère les phénomènes.

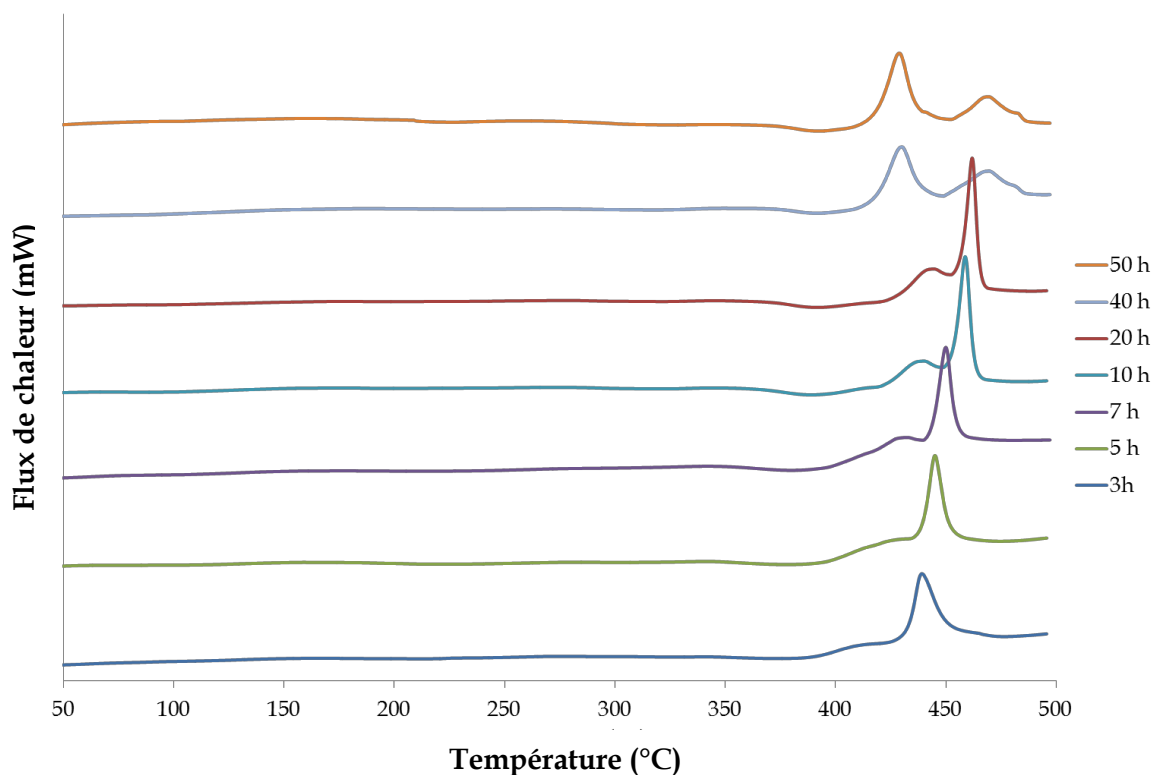


Figure 1.24 : Courbes DSC des diverses poudres du composé $80\text{GeSe}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{Se}_3$.

Tableau 1.7 : Evolution des températures caractéristiques de la poudre $80\text{GeSe}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{Se}_3$ en fonction du temps de broyage.

Durée du broyage (h)	3	5	7	10	20	40	50
T_g ($^\circ\text{C}$)	345	347	353	362	364	373	370
T_{x1} ($^\circ\text{C}$)	390	395	419	423	427	416	416
T_{x2} ($^\circ\text{C}$)	432	439	444	453	456	453	455

En plus de la transition vitreuse, deux températures de cristallisation peuvent être identifiées sur la courbe DSC enregistrée après 3 heures de broyage. Au fur et à mesure du broyage, la T_g et les deux T_x sont décalées vers des températures plus élevées jusqu'à atteindre et se stabiliser à des températures proches de celles caractéristiques du verre $80\text{GeSe}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{Se}_3$ synthétisé par voie classique ($T_g = 370^\circ\text{C}$, $T_{x1} = 449^\circ\text{C}$ et $T_{x2} = 460^\circ\text{C}$). Compte tenu de la similitude entre les températures caractéristiques de la poudre obtenue par mécanosynthèse et du verre obtenu par fusion-trempe il est possible d'affirmer que les structures des deux matériaux sont similaires.

1.3.2.5 Spectroscopie Raman

Pour l'enregistrement des spectres Raman un laser fonctionnant à 785 nm a été utilisé avec un filtre *od3* qui divise la puissance du laser par 1000, afin de réduire le risque de dégradation de l'échantillon. La spectroscopie Raman a été réalisée sur des échantillons de poudre obtenus après différents temps de broyage afin de suivre l'évolution structurale du mélange. Les spectres ainsi obtenus sont présentés sur la figure 1.25 et ont été préalablement normalisés par rapport au pic le plus intense correspondant aux tétraèdres $\text{GeSe}_{4/2}$ (200 cm^{-1}).

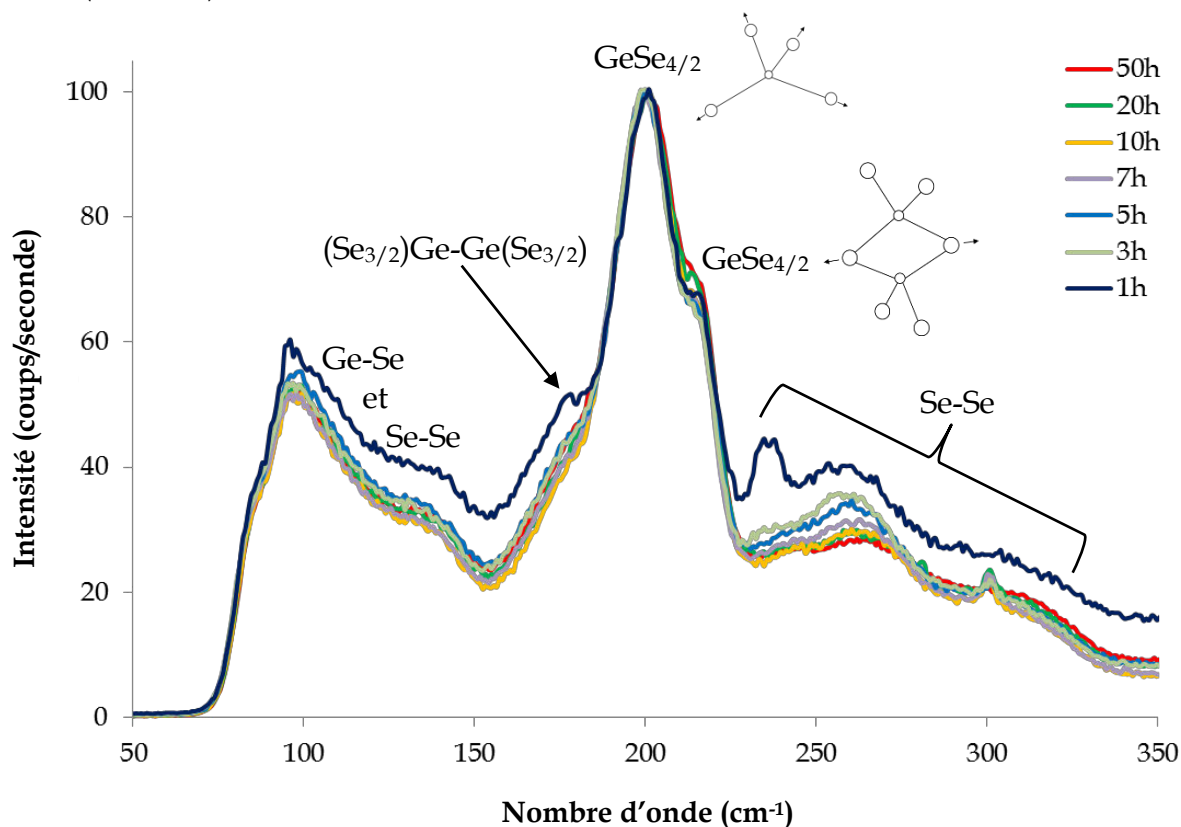


Figure 1.25 : Spectres Raman de la poudre obtenue après 1, 3, 5, 7, 10, 20 et 60 heures de broyage (normalisés par rapport au pic $\text{GeSe}_{4/2}$).

Premièrement, on remarque que l'interaction entre les trois éléments débute dès les temps les plus courts de broyage. En effet, après une heure de mécanosynthèse, des pics correspondant aux vibrations des tétraèdres $\text{GeSe}_{4/2}$ sont observés à côté des pics dus aux interactions Se-Se et métal-métal. Avec l'augmentation du temps de broyage l'allure des spectres n'est pas modifiée, uniquement l'intensité des différents pics évolue.

On peut identifier trois zones sur les spectres Raman : $75 - 150 \text{ cm}^{-1}$, $150 - 230 \text{ cm}^{-1}$ et $230 - 350 \text{ cm}^{-1}$. Dans la première zone plusieurs vibrations de déformation des liaisons Ge-Se ou Se-Se conduisent à l'observation d'un grand signal élargi.^{77,78}

Dans la deuxième zone on peut identifier un pic très intense à 200 cm^{-1} avec deux épaulements à 178 et 215 cm^{-1} . Le pic à 200 cm^{-1} correspond au mode de vibration A_1 symétrique des tétraèdres $\text{GeSe}_{4/2}$ reliés par les sommets.^{77,78} Les deux épaulements correspondent respectivement à l'élongation de la liaison Ge-Ge dans les unités de type éthane $(\text{Se}_{3/2})\text{Ge-Ge}(\text{Se}_{3/2})$ (178 cm^{-1}) et à l'élongation symétrique en phase des tétraèdres $\text{GeSe}_{4/2}$ reliés par une arête (215 cm^{-1}).⁷⁷⁻⁷⁹

Finalement, dans le dernier domaine, compris entre 230 et 350 cm^{-1} , on observe trois signaux de faible intensité à 240 , 260 et 300 cm^{-1} . Le signal à 240 cm^{-1} a été indexé dans des travaux précédents à une vibration déphasée par élongation de la liaison Se-Se dans les tétraèdres $\text{GeSe}_{4/2}$ reliés par les arêtes.⁷⁷⁻⁷⁹ En ce qui concerne le signal élargi, centré sur 260 cm^{-1} , deux indexations relatives ont pu être retrouvées dans la littérature. Certains auteurs ont identifié un pic à 252 cm^{-1} correspondant à l'élongation de type A_1 des liaisons Se-Se dans les cycles à 8 atomes de sélénium.⁷⁷ Egalement, un pic à 268 cm^{-1} a été indexé comme une vibration A_1 d'élongation des liaisons Se-Se qui constituent des chaînes.⁷⁷ Le pic de très faible intensité, enregistré à 300 cm^{-1} correspond à l'élongation asymétrique des tétraèdres $\text{GeSe}_{4/2}$ reliés par les sommets.⁷⁸

Selon les différents spectres on peut remarquer que l'intensité des pics correspondants à la vibration des liaisons Se-Se (dans le domaine $230 - 290 \text{ cm}^{-1}$) diminue lorsque le temps de broyage augmente. Ce résultat signifie qu'une quantité croissante de sélénium interagit avec les métaux. Cependant, les pics respectifs ne disparaissent pas complètement ce qui indique la présence de phases riches en sélénium dans le verre final $80\text{GeSe}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{Se}_3$.

Par ailleurs, précédemment à cette étude, une analyse de la structure du verre $80\text{GeSe}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{Se}_3$ par spectroscopie Raman a déjà été entreprise. Il s'agit d'une analyse réalisée par

M. Rozé dans le cadre de ses travaux de thèse sur la base d'un verre synthétisé par fusion-trempe.⁸⁰ La comparaison des résultats obtenus avec la poudre et avec le verre classique a mis en évidence la similarité des spectres Raman. Les mêmes pics ont été enregistrés dans les deux cas et cela indique que la même structure peut être observée dans le matériau massif et dans la poudre, les deux étant synthétisés par deux voies différentes.

1.3.2.6 Résonance magnétique nucléaire

La figure 1.26 ci-dessous présente les spectres RMN (MAS) du ^{77}Se enregistrés sur le sélénium de départ ainsi que sur la poudre prélevée après 10 minutes, 30 minutes, 1 heure et 50 heures de broyage.

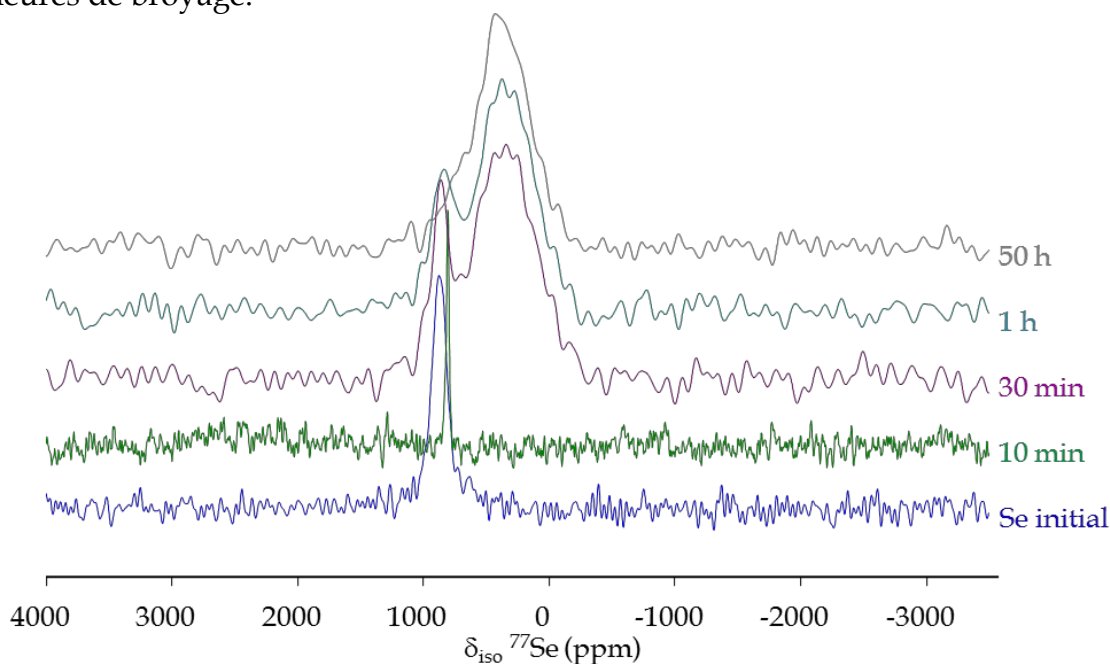


Figure 1.26 : Spectres RMN (MAS) du ^{77}Se de la poudre obtenue après 10 min, 30 min, 1 h et 50 h de broyage.

Comme dans le cas du composé binaire GeSe_4 , le pic du sélénium ($\delta_{\text{iso}} = 850$ ppm) commence par s'affiner après 10 minutes de broyage. Par la suite de la mécanosynthèse, le sélénium redevient amorphe et l'intensité de son pic diminue fortement au profit du deuxième pic, correspondant aux interactions entre le sélénium et les deux métaux ($\text{Se-}\underline{\text{Se}}\text{-Ge}$, $\text{Ge-}\underline{\text{Se}}\text{-Ge}$, $\text{Se-}\underline{\text{Se}}\text{-Ga}$, $\text{Ga-}\underline{\text{Se}}\text{-Ga}$, $\text{Ge-}\underline{\text{Se}}\text{-Ga}$) ($\delta_{\text{iso}} = 405$ ppm).⁷¹ Il est à noter que ce deuxième pic apparaît après seulement 30 minutes de broyage confirmant ainsi la rapide amorce de la réaction entre les trois éléments. La comparaison entre les spectres obtenus dans le cas de la poudre amorphe et dans le cas du verre $80\text{GeSe}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{Se}_3$ synthétisé par

fusion-trempe, confirme l'obtention de la même structure par les deux voies de synthèse (Figure 1.27). En effet, la même allure des spectres est obtenue.

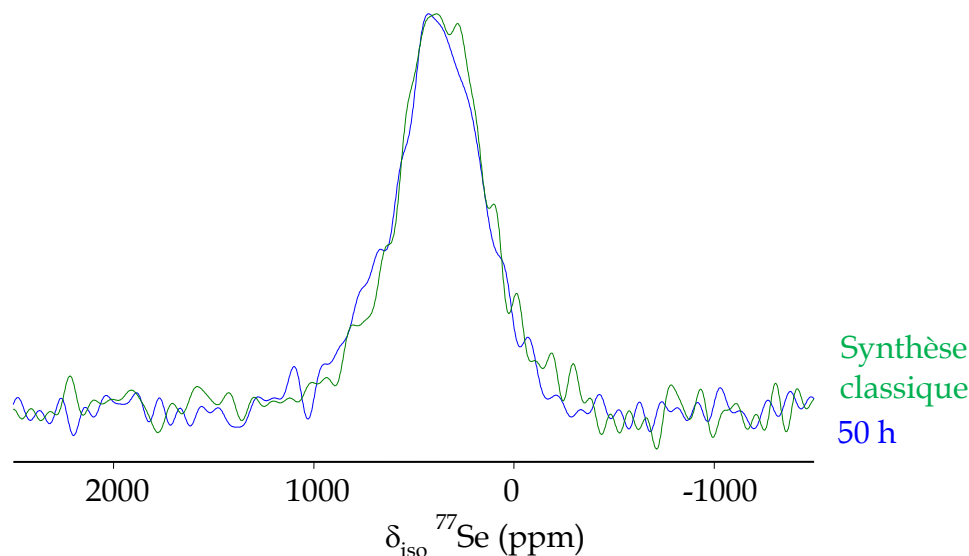


Figure 1.27 : Spectres RMN (MAS) du ^{77}Se de la poudre obtenue après 50 heures de broyage et du verre $80\text{GeSe}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{Se}_3$ synthétisé par fusion-trempe.

De plus, la déconvolution du spectre de la poudre broyée pendant 50 h met en évidence la présence du sélénium amorphe qui n'a pas réagi avec les métaux (Figure 1.28). Ce résultat, déjà remarqué grâce à la spectroscopie Raman, indique la présence de phases riches en sélénium. Une séparation de phase a été précédemment remarquée par Bureau *et al.* dans les verres riches en sélénium, avec d'une part, une phase constituée d'interactions métal-sélénium et, d'autre part, une phase enrichie en sélénium.⁷² Cette dernière présente des chaînes de sélénium ou encore des cycles à 6 atomes de sélénium qui ne possèdent pas de liaisons avec les métaux.

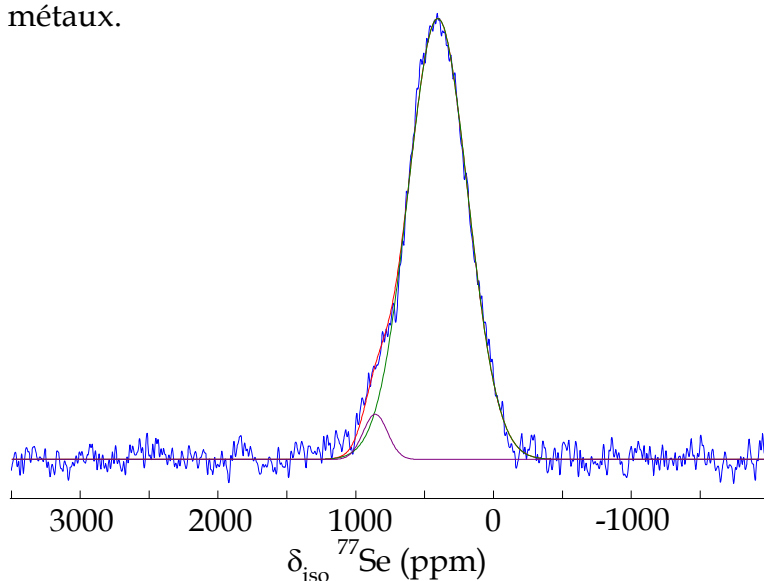


Figure 1.28 : Déconvolution du spectres RMN (MAS) du ^{77}Se de la poudre amorphe obtenue après 50 heures de broyage.

1.3.3 Influence des paramètres

Le rôle des différents paramètres de broyage a été étudié sur la base de l'amorphisation de la composition $80\text{GeSe}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{Se}_3$. L'attention a été portée sur la masse des produits de départ qui implique également le changement du rapport $m_{\text{billes}}/m_{\text{poudre}}$, mais aussi sur la vitesse de rotation et sur le nombre de billes employées. Ces différents paramètres ainsi que les temps correspondants, nécessaires à l'obtention d'une poudre complètement amorphe sont réunis dans le tableau 1.8. Il est à noter que la variation de la masse a été limitée par le volume relativement petit de la jarre de broyage (125 ml). Concernant la vitesse de broyage, définie par le fournisseur entre 100 et 650 tours par minute (tpm), sa variation a été limitée par la localisation du broyeur dans une boîte à gants et les vibrations que celui-ci engendre lors de son fonctionnement.

Tableau 1.8 : Variation du temps d'amorphisation du composé $80\text{GeSe}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{Se}_3$ en fonction du choix des paramètres de broyage.

$M_{\text{produits de départ}}$ (g)	$\frac{m_{\text{billes}}}{m_{\text{poudre}}}$	Vitesse de rotation (tpm)	Nombre de billes	Durée totale du broyage (heures)
20	18,75	300	6	50
25	15	300	6	50
30	12,5	300	6	70
20	18,75	200	6	-
20	18,75	400	6	50
16,67	18,75	300	5	80
13,33	18,75	300	4	110

Tout d'abord, on remarque que l'augmentation de la masse des produits de départ et donc, la diminution du rapport $m_{\text{billes}}/m_{\text{poudre}}$, induit l'augmentation du temps nécessaire à l'amorphisation complète de la poudre. Ce résultat attendu s'explique par la présence croissante de matière entre deux billes ou entre une bille et la paroi interne de la jarre. Pour réduire la taille des particules, il est ainsi nécessaire d'augmenter le nombre de chocs entre les éléments de broyage (bille-bille ou bille-jarre) en augmentant le temps de broyage.

Concernant le rôle de la vitesse durant la mécanosynthèse, deux observations ont été faites menant à une conclusion commune. Premièrement, le broyage à 200 rotations par minute n'a pas abouti ; la matière s'est retrouvée collée au fond de la jarre dès 10 heures de broyage (Figure 1.29).

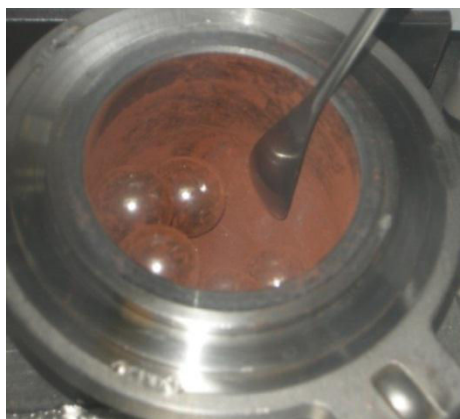


Figure 1.29 : Résultat du broyage pendant 10 heures de 20 g de poudre de composition $80\text{GeSe}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{Se}_3$ à 200 tpm.

Les éléments semblent avoir interagi entre eux puisqu'un bloc massif très dur, impossible à retirer ou à fractionner avec une spatule, s'est formé au fond du bol. La mécanosynthèse a tout de même été prolongée afin d'essayer de broyer le solide formé. 20 heures de plus de broyage n'ont pas permis sa fragmentation.

Les DRX réalisées sur le peu de poudre accessible montrent une interaction entre les éléments (Figure 1.30). On y retrouve uniquement les pics du germanium qui diminuent avec le temps de broyage et une ligne de base correspondant à une phase amorphe. Cependant, ce résultat ne peut pas être considéré comme représentatif de l'évolution de la totalité du mélange Ge-Ga-Se. En effet, aucune information concernant l'homogénéité du bloc formé n'a pu être extraite. La mécanosynthèse a donc ainsi été arrêtée.

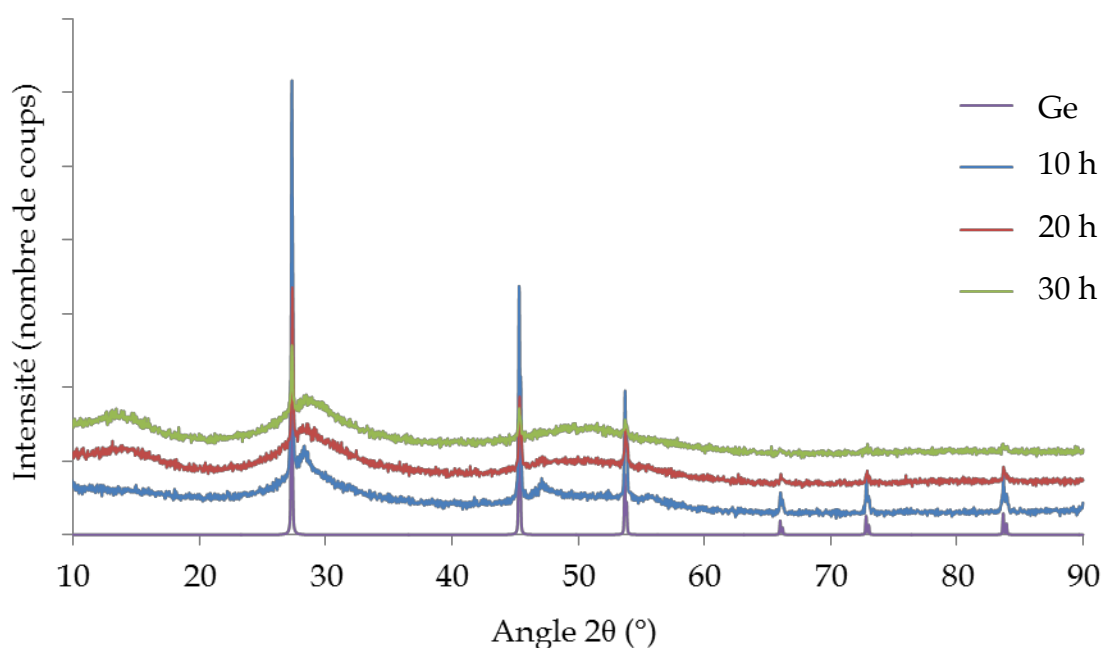


Figure 1.30 : Diffractogrammes de la poudre broyée à 200 tpm après 10, 20 et 30 heures de broyage.

Deuxièmement, l'augmentation de la vitesse de broyage à 400 rotations par minute n'a pas diminué le temps nécessaire à l'amorphisation complète du mélange.

Compte tenu de ces observations, on peut conclure que le régime de rotation des billes à l'intérieur de la jarre joue un rôle plus important que la vitesse de rotation proprement dite. A chacun des régimes (glissement, cataracte et centrifugation, Figure 1.2) correspond un intervalle de vitesse de rotation. Il est donc important d'identifier les limites de chaque intervalle pour ainsi choisir l'intervalle le plus efficace et les conditions optimales de broyage. Ces limites diffèrent en fonction des dimensions respectives de la jarre et des billes.

La dernière étude a montré que lorsque le nombre de billes utilisées pour le broyage diminue, le temps nécessaire à l'amorphisation du mélange augmente. Ce résultat, plutôt prévisible, est dû à la diminution de la fréquence des chocs entre les billes. Il est à noter que pour cette étude la masse des produits de départ a également été réduite afin de garder le même rapport m_{billes}/m_{poudre} . Si ce rapport joue sur la quantité de matière compressée par deux billes, le nombre de billes joue directement sur la fréquence des chocs entre celles-ci. Il s'agit donc de deux paramètres indépendants qui doivent être pris en compte lors de l'élaboration d'une mécanosynthèse.

1.4 Etude de compositions hors diagramme vitreux : $Ge_5Ga_{20}Se_{75}$, $Ge_{40}Ga_5Se_{55}$

1.4.1 Objectifs

Comme mentionné dans l'*Introduction générale*, à cause de leurs faibles liaisons chimiques, les verres de chalcogénures présentent des propriétés mécaniques relativement réduites et les possibilités de les améliorer sont au cœur de nombreux travaux de recherche.^{74,81-83} Une des voies conduisant à l'augmentation de ces caractéristiques est la génération contrôlée de particules cristallines dans la matrice vitreuse. Néanmoins, le besoin de fabriquer d'abord un verre, réduit considérablement le nombre de compositions susceptibles de conduire à des vitrocéramiques. En effet, le diagramme vitreux d'un système donné est généralement plus petit que le diagramme de phase global de ce système. En se plaçant en dehors du diagramme vitreux, des compositions conduisant à un mélange de phases cristallines et amorphes peuvent être retrouvées. La mécanosynthèse

offre la possibilité de synthétiser ce type de mélanges constitués de poudre amorphe et de poudre cristalline. Le frittage de ce mélange permettrait ainsi de fabriquer des vitrocéramiques. Par ailleurs, plus la composition choisie est proche du domaine vitreux, plus la proportion de la phase amorphe sera grande et celle de la phase cristalline petite. C'est donc en jouant sur la composition qu'il est possible de changer le nombre final des particules cristallines présentes dans la matrice vitreuse et ainsi modifier les propriétés mécaniques du matériau final.

Ainsi, le but des synthèses décrites ci-dessous a été de démontrer la possibilité d'obtenir par mécanosynthèse un mélange constitué de phase amorphe et phase cristalline pour pouvoir ensuite fabriquer des vitrocéramiques.

1.4.2 Choix des compositions

Le verre $80\text{GeSe}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{Se}_3$, dont l'étude vient d'être décrite, a déjà été au cœur de multiples travaux de recherche. Notamment, Rozé *et al.* ont mis en évidence la cristallisation du Ga_2Se_3 et du GeSe_2 au cœur de la matrice vitreuse de ce verre, lorsqu'il est soumis à un traitement thermique.^{74,76} Ainsi, ce verre a servi comme point de départ pour le choix de nouvelles compositions susceptibles de conduire à un mélange de phases amorphes et cristallines. Des compositions proches de celle-ci, enrichies soit en germanium soit en gallium ont été ciblées afin de favoriser la formation des phases cristallines.

Afin d'éviter un trop grand nombre de particules cristallines dans la matrice vitreuse, qui pourrait réduire d'une manière trop importante les propriétés optiques des vitrocéramiques, les nouvelles compositions ont été choisies à proximité du diagramme vitreux (Figure 1.31). Finalement, les composés $\text{Ge}_5\text{Ga}_{20}\text{Se}_{75}$ et $\text{Ge}_{40}\text{Ga}_5\text{Se}_{55}$ ont été synthétisés. D'autres compositions pourraient être étudiées par la suite, afin notamment de modifier la proportion de la phase cristalline dans la matrice vitreuse et d'en étudier les conséquences sur les propriétés mécaniques. Il est important de noter que ces deux matériaux sont entièrement cristallisés lorsque synthétisés en tube de silice.

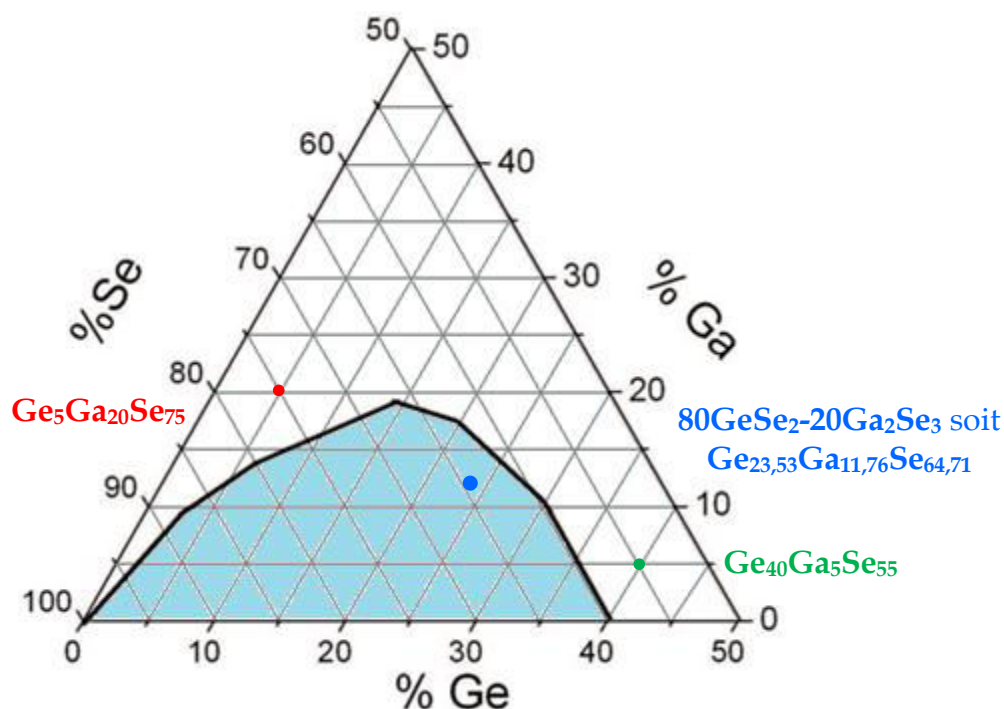


Figure 1.31 : Diagramme de phase et domaine vitreux (■) du système Ge-Ga-Se.

1.4.3 Analyse structurale du $\text{Ge}_5\text{Ga}_{20}\text{Se}_{75}$

Les paramètres de broyage du composé $\text{Ge}_5\text{Ga}_{20}\text{Se}_{75}$ sont réunis dans le tableau 1.9. 70 heures de broyage ont été nécessaires pour faire réagir tout le germanium avec les autres éléments.

Tableau 1.9 : Paramètres de broyage du composé $\text{Ge}_5\text{Ga}_{20}\text{Se}_{75}$.

$m_{\text{produits de départ}}$ (g)	$\frac{m_{\text{billes}}}{m_{\text{poudre}}}$	Nombre de billes	Vitesse de rotation (tpm)	Durée totale du broyage (heures)
20	18,75	6	300	70

1.4.3.1 Coloration de la poudre

Comme dans les cas des verres GeSe_4 et $80\text{GeSe}_2-20\text{Ga}_2\text{Se}_3$, la composition $\text{Ge}_5\text{Ga}_{20}\text{Se}_{75}$ devient rouge suite à l'interaction des trois éléments, provoquée par la mécanosynthèse (Figure 1.32). Cette composition, riche en sélénium, acquiert la couleur caractéristique des verres à base de ce chalcogène.

Figure 1.32 : Evolution de la couleur de la poudre de composition $\text{Ge}_5\text{Ga}_{20}\text{Se}_{75}$ avec le temps de broyage.

1.4.3.2 Diffraction des rayons X

Sur la figure 1.33 sont réunis les diffractogrammes des poudres obtenues après différents temps de broyage. Après 10 heures de mécanosynthèse, parmi les éléments de départ (Ge, Ga, Se), seuls les pics du germanium sont encore enregistrés. Sur le même diffractogramme, une nouvelle phase, β -Ga₂Se₃, est également présente.

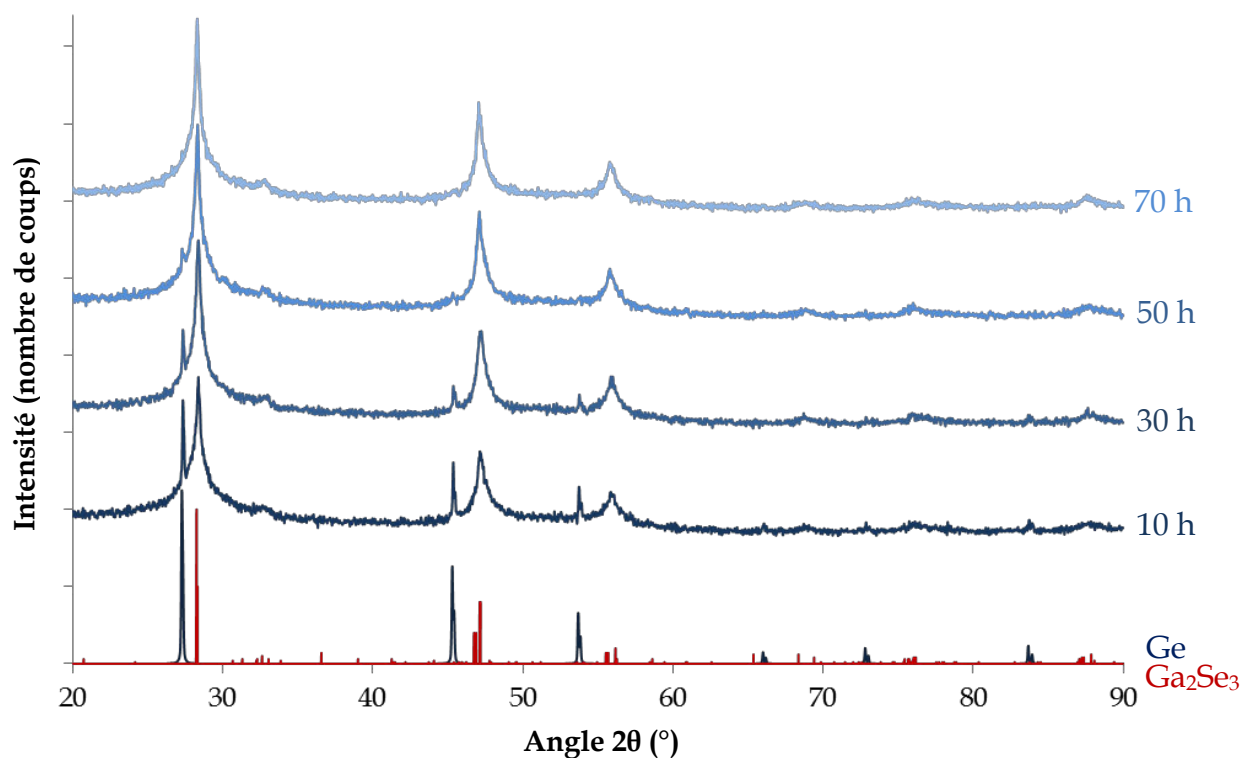
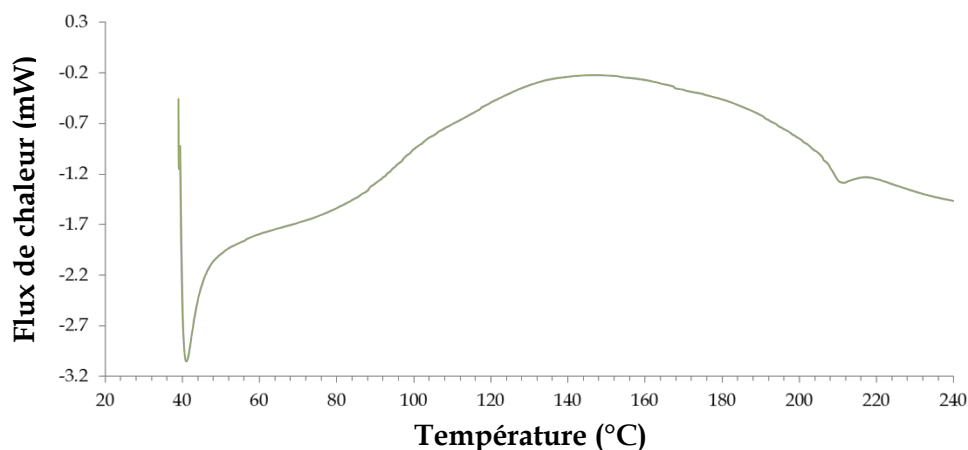


Figure 1.33 : Diffractogrammes de poudres de composition Ge₅Ga₂₀Se₇₅ obtenues après 10, 30, 50 et 70 heures de broyage.

Durant la suite du broyage, l'intensité des pics du germanium diminue au profit des pics du β -Ga₂Se₃ jusqu'à disparition totale. Malgré la présence d'une phase cristalline à la fin du broyage, la ligne de base des diffractogrammes enregistrés est typique d'une phase amorphe. La mécanosynthèse a ainsi permis d'obtenir un mélange de phases amorphe et cristalline qui pourra être fritté pour obtenir des vitrocéramiques. Par ailleurs, il serait important de réaliser des études complémentaires afin de déterminer les proportions respectives des deux phases ainsi que la taille des cristaux.

1.4.3.3 Calorimétrie différentielle à balayage

Afin d'identifier la température de frittage qui devra être utilisée pour la fabrication des vitrocéramiques, une analyse thermique a été réalisée sur la poudre obtenue en fin de mécanosynthèse. Le résultat de cette analyse est présenté sur la figure 1.34.

Figure 1.34 : Analyse thermique du composé $\text{Ge}_5\text{Ga}_{20}\text{Se}_{75}$.

Une température de transition vitreuse a pu être identifiée à 207°C. Cette valeur servira comme point de départ pour les essais de frittage du composé $\text{Ge}_5\text{Ga}_{20}\text{Se}_{75}$.

1.4.4 Analyse structurale du $\text{Ge}_{40}\text{Ga}_5\text{Se}_{55}$

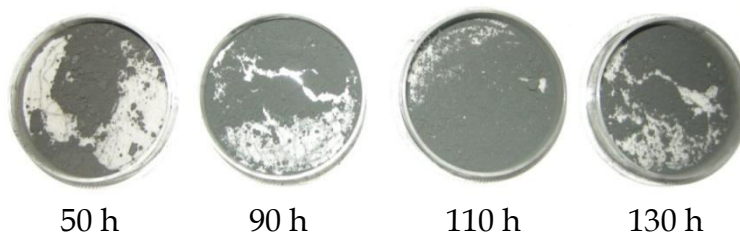
Les paramètres de broyage du composé $\text{Ge}_{40}\text{Ga}_5\text{Se}_{55}$ sont présentés dans le tableau 1.11. En comparaison avec la composition $\text{Ge}_5\text{Ga}_{20}\text{Se}_{75}$, le temps de broyage, nécessaire à l'interaction complète des éléments, est plus important (130 h contre 70 h) puisque ce composé est beaucoup plus riche en germanium.

Tableau 1.11 : Paramètres de broyage du composé $\text{Ge}_{40}\text{Ga}_5\text{Se}_{55}$.

$m_{\text{produits de départ}}$ (g)	$\frac{m_{\text{billes}}}{m_{\text{poudre}}}$	Nombre de billes	Vitesse de rotation (tpm)	Durée totale du broyage (heures)
20	18,75	6	300	130

1.4.4.1 Coloration de la poudre

La composition $\text{Ge}_{40}\text{Ga}_5\text{Se}_{55}$ est relativement pauvre en sélénium, et contrairement aux composés étudiés précédemment, sa couleur reste grise jusqu'à la fin de la mécanosynthèse.

Figure 1.35 : Evolution de la couleur de la poudre de composition $\text{Ge}_{40}\text{Ga}_5\text{Se}_{55}$ avec le temps de broyage.

1.4.4.2 Diffraction des rayons X

Les diffractogrammes enregistrés sur les échantillons de poudre prélevés après différentes durées de broyage sont présentés sur la figure 1.36. La composition $\text{Ge}_{40}\text{Ga}_5\text{Se}_{55}$ est riche en germanium et selon les expériences décrites précédemment, cet élément nécessite plus de temps pour interagir avec les autres éléments et être complètement consommé. Par conséquent, le premier enregistrement DRX a été effectué après 50 heures de broyage. Parmi les trois éléments Ge, Ga et Se, uniquement les pics correspondant au germanium sont observés sur ce premier diffractogramme. De plus, l'apparition de la phase GeSe est remarquée dès 50 h de mécanosynthèse.

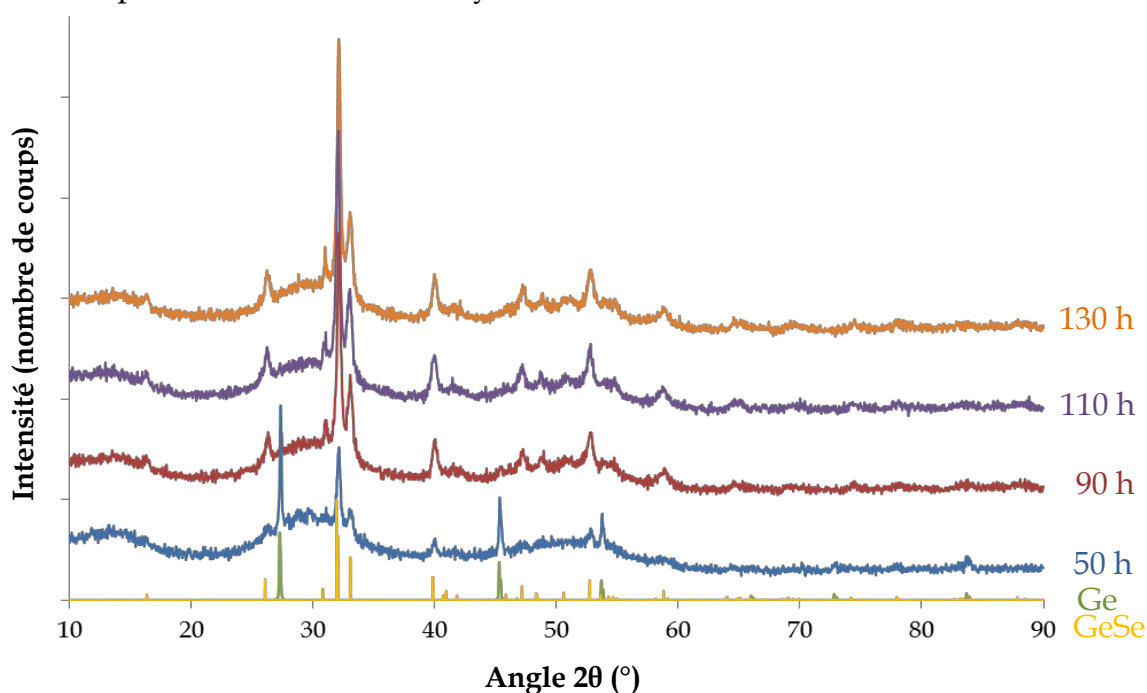


Figure 1.36 : Diffractogrammes de poudres de composition $\text{Ge}_{40}\text{Ga}_5\text{Se}_{55}$ obtenues après 50, 90, 110, et 130 heures de broyage.

Avec le temps de broyage, la proportion du germanium interagissant avec le sélénium augmente ce qui conduit à la diminution de l'intensité des pics du Ge et l'augmentation de l'intensité des pics de la phase GeSe. Lorsque les pics du germanium ont complètement disparu, la mécanosynthèse a été arrêtée.

Il est à noter que le profil de la ligne base de tous les diffractogrammes enregistrés, reste caractéristique d'une phase amorphe malgré la présence de différents pics de cristallisation. Il est ainsi possible d'affirmer que la poudre finale représente un mélange de phase amorphe et de phase cristalline. Le frittage de ce mélange pourrait donc conduire à

l'obtention d'une vitrocéramique. Comme dans le cas du composé $\text{Ge}_5\text{Ga}_{20}\text{Se}_{75}$, le taux de cristallisation du mélange final reste important à déterminer.

L'analyse thermique n'a pas permis d'identifier la température de transition vitreuse de la phase amorphe du composé $\text{Ge}_{40}\text{Ga}_5\text{Se}_{55}$. Des études complémentaires devront être réalisées afin de déterminer la température de fusion du mélange qui ne doit pas être dépassée lors de l'étape du frittage.

1.5 Conclusion

Le but des travaux décrits dans ce premier chapitre a été de synthétiser, par broyage mécanique, des matériaux sous forme de poudre qui seront frittés par la suite. Les matériaux recherchés devaient être amorphes ou présentant un mélange de phases amorphe et cristalline afin d'obtenir, après frittage, des verres ou encore des vitrocéramiques.

Pour ce faire un broyeur planétaire Restch® PM 100, placé dans une boîte à gants, sous atmosphère contrôlée d'argon, a été utilisé. Quatre compositions différentes ont été ainsi obtenues par mécanosynthèse : GeSe_4 , $80\text{GeSe}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{Se}_3$, $\text{Ge}_5\text{Ga}_{20}\text{Se}_{75}$, $\text{Ge}_{40}\text{Ga}_5\text{Se}_{55}$. La composition GeSe_4 est stable face à la cristallisation ($\Delta T > 135^\circ\text{C}$) et pourra conduire par frittage à l'obtention d'un matériau vitreux. La composition $80\text{GeSe}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{Se}_3$ est instable ($\Delta T = 79^\circ\text{C}$) et sera utile pour fabriquer un matériau vitreux mais aussi pour étudier la possibilité de produire des vitrocéramiques au moment du frittage. Les deux dernières compositions fabriquées par mécanosynthèse ont conduit à l'obtention de mélange de phase amorphe et cristalline. En frittant ces poudres, l'obtention de vitrocéramiques est attendue.

Un effort a été réalisé pour l'étude de l'amorphisation des éléments de départ. Diverses techniques d'analyse comme la diffraction des rayons X, la calorimétrie différentielle à balayage, la spectroscopie Raman ainsi que la résonance magnétique nucléaire ont permis d'étudier le passage cristallin/amorphe. Il a été observé que le sélénium devient très rapidement amorphe et que le germanium nécessite plus de temps pour interagir avec les autres éléments. Le rôle indiscutable du gallium a été mis en évidence grâce à la comparaison des études du composé binaire GeSe_4 et du composé ternaire $80\text{GeSe}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{Se}_3$. En effet, le gallium favorise l'interaction entre tous les éléments et accélère ainsi l'amorphisation du mélange. L'explication de cette observation serait l'hypothèse d'une

fusion-trempe locale, motivée par les fortes températures atteintes dans la jarre pendant le broyage et la basse température de fusion du gallium (29,76°C).

Les méthodes d'analyses employées ont également permis de comparer les structures des poudres amorphes avec les structures des verres correspondants, synthétisés par voie classique de fusion-trempe. Les multiples résultats collectés (températures caractéristiques, allures des spectres Raman et RMN) ont ainsi confirmé que la mécanosynthèse permet d'atteindre la même structure du matériau que la fusion-trempe.

De plus, une attention particulière a été portée aux rôles de différents paramètres de broyage (vitesse de rotation, nombre de bille, le rapport m_{billes}/m_{poudre}) qui devraient être optimisés avant chaque mécanosynthèse en fonction de l'appareil utilisé.

En perspective des travaux réalisés, et compte tenu des résultats obtenus, il serait intéressant d'approfondir l'étude des paramètres de broyage afin, notamment, d'identifier les vitesses de rotation limites pour chacun des trois régimes de rotation des billes. Egalement, il serait intéressant d'accéder à la température durant le broyage pour confirmer l'hypothèse de la fusion-trempe locale et suivre le comportement thermique des éléments de départ. Les fabricants des broyeurs sont actuellement à la recherche des systèmes de mesure de la pression et de la température dans le bol de broyage. L'entreprise Retsch® propose d'ores et déjà un tel système mais qui est à l'heure actuelle compatible uniquement avec les bols en acier de 250 et 500 ml.

Par ailleurs, cette étude pourrait être étendue à d'autres compositions aussi bien du diagramme ternaire Ge-Ga-Se, pour, par exemple, diminuer le taux de germanium et donc le prix du matériau final, qu'à d'autres diagrammes. La possibilité de fabriquer des vitrocéramiques sans passer par une phase complètement amorphe élargit significativement le panel de compositions susceptibles d'être intéressantes pour leurs propriétés optiques et mécaniques.

1.6 Bibliographie

1. Shakhtshneider, T. P.; Boldyrev, V. V. *Mechanochemical synthesis and mechanical activation of drugs*; **1999**.
2. Naini, V.; Bayron, P. R.; Phillips, E. M. Physicochemical stability of crystalline sugars and their spray-dried forms: dependence upon relative humidity and suitability for use on powder inhalers. *Drug Dev. Ind. Pharm.* **1998**, *24*, 895–909.
3. Martin, G.; Bellon, P. Driven alloys. *Solid State Phys.* **1997**, *50*, 189–331.
4. Witkin, D. B.; Lavernia, E. J. Synthesis and mechanical behaviour of nanostructured materials via cryomilling. *Prog. Mater. Sci.* **2006**, *51*, 1–60.
5. Ma, E. Alloys created between immiscible elements. *Prog. Mater. Sci.* **2005**, *50*, 413–509.
6. Suryanarayana, C. Mechanical alloying and milling. *Prog. Mater. Sci.* **2001**, *46*, 1–184.
7. Janot, R.; Guérard, D. Ball-milling in liquid media: applications to the preparation of anodic materials for lithium-ion batteries. *Prog. Mater. Sci.* **2005**, *50*, 1–92.
8. Wolski, K.; Le Caer, G.; Delcroix, P.; Fillit, R.; Thévenot, F.; Coze, J. Le Influence of milling conditions on the FeAl intermetallic formation by mechanical alloying. *Mater. Sci. Eng. A* **1996**, *207*, 97–104.
9. Gialanella, S.; Amils, X.; Baro, M. D.; Delcroix, P.; Le Caer, G.; Lutterotti, L.; Surinach, S. Microstructural and kinetic aspects of the transformations induced in a FeAl alloy by ball-milling and thermal treatments. *Acta Mater.* **1998**, *46*, 3305–3316.
10. De Lima, J. C.; Grandi, T. A.; De Biasi, R. S. Influence of aging on the thermal and structural properties of amorphous selenium prepared by ball milling. *J. Non Cryst. Solids* **2001**, *286*, 93–98.
11. Chen, Y.; Bibole, M.; Hazif, R. L.; Martin, G. Ball-milling-induced amorphization in NixZry compounds. *Phys. Rev. B* **1993**, *48*, 14–21.
12. Gaffet, E. Planetary ball-milling: an experimental parameter phase diagram. *Mater. Sci. Eng. A* **1991**, *132*, 181–193.
13. Koch, C. C.; Cavin, O. B.; McKamey, C. G.; Scarbrough, J. O. Preparation of “amorphous” Ni₆₀Nb₄₀ by mechanical alloying. *Appl. Phys. Lett.* **1983**, *43*, 1017–1019.
14. Pochet, P.; Tominez, E.; Chaffron, L.; Martin, G. Order-disorder transformation in Fe-Al under ball milling. *Phys. Rev. B* **1995**, *52*, 4006–4016.
15. Benjamin, J. S. Dispersion strengthened superalloys by mechanical alloying. *Metall. Trans.* **1970**, *1*, 2943–2951.
16. Benjamin, J. S.; Bomford, J. M. Dispersion strengthened aluminum made by mechanical alloying. *Metall. Trans. A* **1977**, *8A*, 1301–1305.

17. Benjamin, J. S.; Schelleng, R. D. Dispersion strengthened aluminum-4 pct magnesium alloy made by mechanical alloying. *Metall. Trans. A* **1981**, 12, 1827–1832.
18. Shaw, B. A.; Davis, G. D.; Fritz, T. L.; Rees, B. J.; Moshier, W. C. The influence of tungsten alloying additions on the passivity of aluminium. **1991**, 138, 3288–3295.
19. Bernal-Correa, R.; Rosales-Rivera, A.; Pineda-Gomez, P.; Salazar, N. A. Structural and magnetic properties of Fe₆₀Al₄₀ alloys prepared by means of a magnetic mill. *J. Alloys Compd.* **2010**, 495, 491–494.
20. Campos, C. E. M.; Lima, J. C. de; Grandi, T. A.; Itie, J. P.; Polian, A.; Michalowicz, A. Pressure-induced phase transition of nanocrystalline ZnSe. *J. Physics-Condensed Matter* **2005**, 17, 5187–5200.
21. Grandi, T. A.; de Lima, J. C.; Campos, C. E. M.; Machado, K. D.; Fraga, G. L. F. Study of amorphous co₅₆Nb₂₂Sn₂₂ alloy prepared by mechanical alloying. *J. Non Cryst. Solids* **2004**, 347, 262–267.
22. Amorin, H.; Ricote, J.; Holc, J.; Kosec, M.; Alguero, M. Homogeneous templated grain growth of 0.65Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-0.35PbTiO₃ from nanocrystalline powders obtained by mechanochemical activation. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2008**, 28, 2755–2763.
23. Desprez, S. Transformations de phases induites par broyage dans un composé moléculaire: l'indométhacine, Université de Lille 1, **2004**.
24. De Gusseme, A. Transformation de phases à l'état solide de matériaux pharmaceutiques: la fanansérine et le tréhalose, Université de Lille 1, **2003**.
25. Willart, J. F.; De Gusseme, A.; Hemon, S.; Odou, G.; Danede, F.; Descamps, M. Direct crystal to glass transformation of trehalose induced by ball milling. *Solid State Commun.* **2001**, 119, 501–505.
26. Papon, P.; Leblond, J.; Meijer, P. H. E. *Physique des transitions de phases Concepts et applications*; Dunod, Ed.; **2002**.
27. Shirakawa, Y.; Matsuda, T.; Tani, Y.; Shimosaka, A.; Hidaka, J. Amorphization of Ge-GeSe mixtures in mechanical alloying process. *J. Non Cryst. Solids* **2001**, 293-295, 764–768.
28. Campos, C. E. M.; De Lima J. C.; Grandi, T. A.; Machado, K. D.; Pizani, P. S. GaSe formation by mechanical alloying Ga₅₀Se₅₀ mixture. *Solid State Commun.* **2003**, 126, 611–615.
29. Machado, K. D.; Jovari, P.; Dee Lima, J. C.; Campos, C. E. M.; Grandi, T. A. Extended x-ray absorption fine structure, x-ray diffraction and reverse Monte Carlo studies of an amorphous Ga₅₀Se₅₀ alloy produced by mechanical alloying. *J. Physics-Condensed Matter* **2004**, 16, 581–590.

30. De Souza, S. M.; Campos, C. E. M.; De Lima, J. C.; Grandi, T. A.; Pizani, P. S. Structural, thermal and optical studies of mechanical alloyed Ga₄₀Se₆₀ mixture. *Solid State Commun.* **2006**, 139, 70–75.
31. De Souza, S. M.; De Lima, J. C.; Campos, C. E. M.; Grandi, T. A.; Triches, D. M. Ageing-induced structural evolution of mechanically alloyed Ga₄₀Se₆₀. *J. Physics-Condensed Matter* **2008**, 20, 345226 (1–3).
32. Fecht, H. J. Defect-induced melting and solid state amorphization. *Nature* **1992**, 356, 133–135.
33. Soni, P. R. *Mechanical alloying: Fundamentals and applications*; Cambridge International Science Publishing Ltd., **2001**.
34. Okamoto, P. R.; Lam, N. Q.; Rehn, L. E. Physics of crystal-to-glass transformations. *Solid State Phys.* **1999**, 52, 1–135.
35. Keller, A.; Hikosaka, M.; Rastagi, S.; Toda, A.; Barham, P. J.; Goldbeck-Wood, G. An approach to the formation and growth of new phases with application to polymer crystallization: effect of finite size, metastability, and Ostwald's rule of stages. *J. Mater. Sci.* **1994**, 29, 2579–2604.
36. Schwarz, R. B.; Koch, C. C. Formation of amorphous alloys by the mechanical alloying of crystalline powders of pure metals and powders of intermetallics. *Appl. Phys. Lett.* **1986**, 49, 146–148.
37. Chaffron, L.; Bouar, Y. L.; Martin, G. Driven phase transformations: a useful concept for wear studies? *Comptes Rendus l'Académie des Sci. IV-Physics* **2001**, 2, 749–759.
38. Abdellaoui, M.; Gaffet, E. A mathematical and experimental dynamical phase diagram for ball-milled Ni₁₀Zr₇. *J. Alloys Compd.* **1994**, 209, 351–361.
39. Caron, V.; Willart, J. F.; Danede, F.; Descamps, M. The implication of the glass transition in the formation of trehalose/mannitol molecular alloys by ball milling. *Solid State Commun.* **2007**, 144, 288–292.
40. Retsch www.retsche.com/
41. Fritsch <http://www.fritsch-milling.com/>
42. Kochnev, V. G. Planetary mill. 1358990, **1992**.
43. Kochnev, V. G.; Simakin, S. A. Planetary mill feeder. 2094120, **1994**.
44. Technic and Technology of Disintegration <http://www.ttd.spb.ru>
45. Urakaev, F. K. High-Energy Milling. In *High-Energy Ball Milling: Mechanochemical Processing of Nanopowders*; Sopicka-Lizer, M., Ed.; Woodhead publishing in materials, **2010**, 103–132.
46. Rhodes, M. *Introduction to Particle Technology*; John Wiley & Sons: Chichester, **1998**.

47. Takacs, L.; Pardavi-Horvath, M. Magnetic properties of nanocomposites prepared by mechanical milling. In *Nanophases and Nanocrystalline Structures*; Shull, R. D.; Sanchez, J. M., Eds.; **1994**, 135–144.
48. Balaz, P. *Extractive Metallurgy of Activated Minerals*; Elsevier: Amsterdam, **2000**.
49. Calka, A. Formation of titanium and zirconium nitrides by mechanical alloying. *Appl. Phys. Lett.* **1991**, 59, 1568–1569.
50. Calka, A.; Wexler, D. Mechanical milling assisted by electrical discharge. *Nature* **2002**, 419, 147–151.
51. Calka, A.; Radlinski, A. P. Universal high performance ball milling device and its application for mechanical alloying. *Mater. Sci. Eng. A* **1991**, 134, 1350–1353.
52. Ogino, Y.; Yamasaki, T.; Atzumi, N.; Yoshioka, K. Nitriding of transition metal powders by ball milling in nitrogen gas. *Mater. Trans. JIM* **1993**, 34, 1212–1216.
53. Chen, Y.; Fitzgerald, J.; Williams, J. S.; Willis, P. Mechanochemical synthesis of boron nitride nanotubes. *J. Metastable Nanocrystalline Mater.* **1990**, 2, 375–380.
54. Chen, Y.; Li, Z. L.; Williams, J. S. The evolution of hydriding and nitriding reactions during ball milling of titanium in ammonia. *J. Mater. Sci. Lett.* **1995**, 14, 542–544.
55. Schulz, R.; Boily, S.; Zaluski, L.; Zaluski, A.; Ström-Olsen, J. O. Nanocrystalline Mg-based hydrides: hydrogen storage for the zero-emission vehicle. *Innov. Met. Mater.* **1995**, 529–535.
56. Murty, B. S.; Ranganathan, S. Novel materials synthesis by mechanical alloying/mixing. *Int. Mater. Rev.* **1998**, 43, 101–143.
57. Takacs, L.; McHenry, J. S. Temperature of the milling balls in shaker and planetary mills. *J. Mater. Sci.* **2006**, 41, 5246–5249.
58. Abdellaoui, M.; Gaffet, E. The physics of mechanical alloying in a modified horizontal rod mill: mathematical treatment. *Acta Mater.* **1996**, 44, 725–734.
59. Troles, J.; Shiryaev, V.; Churbanov, M.; Houizot, P.; Brilland, L.; Desevedavy, F.; Charpentier, F.; Pain, T.; Snopatin, G.; Adam, J. L. GeSe₄ glass fibres with low optical losses in the mid-IR. *Opt. Mater. (Amst)*. **2009**, 32, 212–215.
60. Niu, Y.-F.; Guin, J.-P.; Rouxel, T.; Abdelouas, A.; Troles, J.; Smektala, F. Aqueous Corrosion of the GeSe₄ Chalcogenide Glass: Surface Properties and Corrosion Mechanism. *J. Am. Ceram. Soc.* **2009**, 92, 1779–1787.
61. Yang, G.; Gueguen, Y.; Sangleboeuf, J.-C.; Rouxel, T.; Boussard-Plédel, C.; Troles, J.; Lucas, P.; Bureau, B. Physical properties of the Ge_xSe_{1-x} glasses in the 0<x<0.42 range in correlation with their structure. *J. Non. Cryst. Solids* **2013**, 377, 54–59.

62. Guin, J.-P.; Rouxel, T.; Sanglebœuf, J.-C.; Melscoët, I.; Lucas, J. Hardness, Toughness, and Scratchability of Germanium-Selenium Chalcogenide Glasses. *J. Am. Ceram. Soc.* **2002**, *85*, 1545–1552.
63. Machado, K. D.; De Lima, J. C.; Campos, C. E. M.; Gasperini, A. A. M.; De Souza, S. M.; Maurmann, C. E.; Grandi, T. A.; Pizani, P. S. Reverse Monte Carlo simulations and Raman scattering of an amorphous GeSe₄ alloy produced by mechanical alloying. *Solid State Commun.* **2005**, *133*, 411–416.
64. Hubert, M. Verres et vitrocéramiques de chalcogénures: Nouvelles méthodes de synthèse et dopage par les ions de terres rares, Université de Rennes 1, **2012**.
65. Scherrer, P. Bestimmung der Grösse und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen. *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Math. Klasse*, **1918**, 98–100.
66. Langford, J. I.; Wilson, A. J. C. Scherrer after sixty years: A survey and some new results in the determination of crystallite size. *J. Appl. Crystallogr.* **1978**, *11*, 102–113.
67. Adam, J.-L.; Zhang, X.-H. *Chalcogenide glasses: Preparation, properties and applications*; Electronic.; Woodhead Publishing, **2014**.
68. Sugai, S. Stochastic random network model in Ge and Si chalcogenide glasses. *Phys. Rev. B* **1987**, *35*, 1345–1361.
69. Gjersing, E. L.; Sen, S. Structure, Connectivity and Configurational Entropy of GexSe100-x Glasses: Results from Se MAS NMR Spectroscopy. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 8601–8608.
70. Kohara, S.; Goldbach, A.; Koura, N.; Saboungi, M.-L.; Curtiss, L. A. Vibrational frequencies of small selenium molecules. *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *287*, 282–288.
71. Bureau, B.; Troles, J.; Le Floch, M.; Smektala, F.; Lucas, J. Medium range order studied in selenide glasses by ⁷⁷Se NMR. *J. Non. Cryst. Solids* **2003**, *326*, 58–63.
72. Bureau, B.; Troles, J.; Le Floch, M.; Guénot, P.; Smektala, F.; Lucas, J. Germanium selenide glass structures studied by ⁷⁷Se solid state NMR and mass spectroscopy. *J. Non. Cryst. Solids* **2003**, *319*, 145–153.
73. Sykina, K.; Furet, E.; Bureau, B.; Le Roux, S.; Massobrio, C. Network connectivity and extended Se chains in the atomic structure of glassy GeSe₄. *Chem. Phys. Lett.* **2012**, *547*, 30–34.
74. Rozé, M.; Calvez, L.; Ledemi, Y.; Allix, M.; Matzen, G.; Zhang, X.-H. Optical and Mechanical Properties of Glasses and Glass-Ceramics Based on the Ge-Ga-Se System. *J. Am. Ceram. Soc.* **2008**, *91*, 3566–3570.
75. Calvez, L.; Ma, H.; Lucas, J.; Zhang, X.-H. Selenium-Based Glasses and Glass Ceramics Transmitting Light from the Visible to the Far-IR. *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 129–132.

76. Rozé, M.; Calvez, L.; Hubert, M.; Toupin, P.; Bureau, B.; Boussard-Plédel, C.; Zhang, X.-H. Molded Glass-Ceramics for Infrared Applications. *Int. J. Appl. Glas. Sci.* **2011**, 2, 129–136.
77. Nemec, P.; Frumarova, B.; Frumar, M. Structure and properties of the pure and Pr $3\pm$ - doped Ge₂₅Ga₅Se₇₀ and Ge₃₀Ga₅Se₆₅ glasses. *J. Non. Cryst. Solids* **2000**, 270, 137–146.
78. Mao, A. W.; Aitken, B. G.; Youngman, R. E.; Kaseman, D. C.; Sen, S. Structure of Glasses in the Pseudobinary System Ga₂Se₃-GeSe₂: Violation of Chemical Order and 8-N Coordination Rule. *J. Phys. Chem. B* **2013**, 117, 16594–16601.
79. Holomb, R.; Mitsa, V.; Akalin, E.; Akyuz, S.; Sichka, M. Ab Initio and Raman Study of Medium Range Ordering in GeSe₂ Glass. *J. Non Cryst. Solids* **2013**, 373-374, 51–56.
80. Rozé, M. Verres et vitrocéramiques transparentes dans l'infrarouge pour application à l'imagerie thermique, Université de Rennes 1, **2009**.
81. Zhang, X.-H.; Ma, H.; Lucas, J. A new class of infrared transmitting glass-ceramics based on controlled nucleation and growth of alkali halide in a sulphide based glass matrix. *J. Non. Cryst. Solids* **2004**, 337, 130–135.
82. Ma, H.; Zhang, X.-H.; Lucas, J. Infrared transmitting chalcogenide glass ceramics. *J. Non. Cryst. Solids* **2003**, 317, 270–274.
83. Zhang, X.-H.; Calvez, L.; Seznec, V.; Ma, H.; Danto, S.; Houizot, P.; Boussard-Plédel, C.; Lucas, J. Infrared transmitting glasses and glass-ceramics. *J. Non. Cryst. Solids* **2006**, 352, 2411–2415.

Chapitre 2 : Densification de poudre par frittage

2.1	<i>Introduction au frittage</i>	<i>77</i>
2.2	<i>Frittage de poudre de verre GeSe_4.....</i>	<i>80</i>
2.3	<i>Essai de faisabilité basé sur le verre GASIR1®</i>	<i>87</i>
2.4	<i>Frittage de poudre de verre $80\text{GeSe}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{Se}_3$</i>	<i>96</i>
2.5	<i>Conclusion</i>	<i>99</i>
2.6	<i>Bibliographie.....</i>	<i>101</i>

2.1 Introduction au frittage

L'objectif du travail présenté dans ce chapitre était d'obtenir des matériaux massifs à partir de la poudre préalablement préparée par mécanosynthèse. Pour ce faire, la poudre a été soumise à une étape de frittage. Les techniques de frittage permettent à la fois de compacter la poudre et de donner une forme voulue au matériau final puisque celle-ci dépend uniquement de la forme du moule utilisé. Ainsi, cette étape de frittage pourrait conduire directement à l'obtention de lentilles qui seraient par la suite utilisées dans les caméras thermiques.

Le frittage est un procédé de fabrication de pièces massives qui implique le soudage de particules de poudre à haute température sans atteindre la fusion.¹ Généralement, ce procédé est utilisé pour la production de céramiques. Les modèles théoriques du frittage sont basés sur des poudres dont les particules sont de forme sphérique et de diamètre égal. En pratique, ces conditions sont rarement réunies mais le principe fondamental du frittage reste valide quelles que soient la géométrie et la granulométrie de la poudre. Le frittage se produit en trois étapes schématisées sur la figure 2.1.²

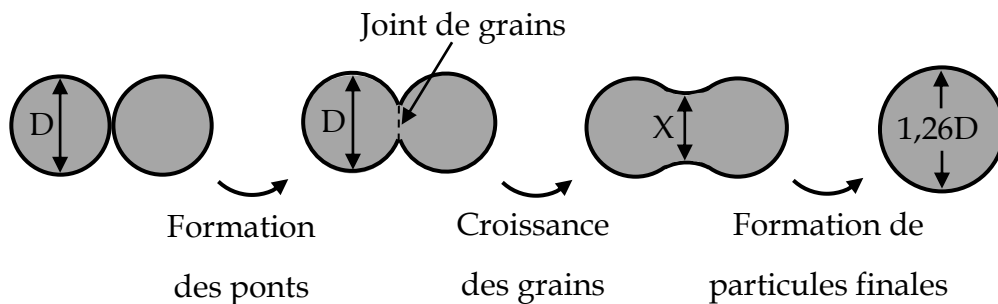


Figure 2.1 : Schéma présentant les trois étapes du frittage (D diamètre des particules et X diamètre du pont).

La première correspond à la formation de ponts entre les particules adjacentes et dure tant que la taille du pont est inférieure à un tiers de la taille des particules ($X < 1/3D$). Cette étape n'entraîne pas ou peu de changement de densité (densification jusqu'à 3%).

Lors de la seconde étape débute la croissance des grains. Les ponts qui relient deux particules augmentent pour atteindre la moitié de la taille des particules ($1/3D < X < 1/2D$). Cela entraîne entre 70 et 92% de densification du matériau. Egalement, les pores commencent à s'arrondir mais restent toujours interconnectés et connectés à la surface. Par conséquent, le matériau n'est pas hermétique et l'atmosphère du frittage peut le traverser.

La troisième étape commence lorsque la densité du matériau atteint environ 92% et conduit à l'élimination de la porosité restante. Les particules liées par le pont fusionnent pour former une seule sphère dont le diamètre final est égal au diamètre initial des particules multiplié par 1,26. Le circuit de pores interconnectés s'effondre pour former des pores isolés, ouverts (connectés à la surface) ou fermés (englobés dans le matériau et remplis de l'atmosphère du frittage) (Figure 2.2).

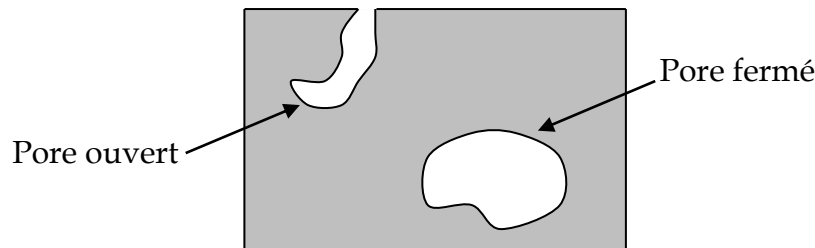


Figure 2.2 : Types de pores.

Contrairement aux pores fermés, les pores ouverts sont facilement éliminés. L'élimination de la porosité fermée est un processus lent au cours duquel la taille des pores sphériques se réduit par diffusion. Cette étape est critique pour l'obtention d'une densité optimale.

Durant les trois étapes, les atomes se déplacent par différents mécanismes pour créer des changements microstructuraux : diffusion de surface, diffusion de joints de grains, etc. Les modèles du frittage doivent tenir compte de la taille des particules, de l'aire de la surface, de la température, du temps, de la pression, de l'atmosphère et de la nature du matériau. D'un point de vue cinétique, la température joue le rôle le plus important durant le frittage puisqu'elle permet d'augmenter la mobilité des atomes.³ Du point de vue de la thermodynamique, la taille des particules est cruciale.² Les petites particules sont plus énergétiques et sont donc frittées plus vite puisque le gain énergétique est plus grand. En effet, la force motrice du frittage réside dans la diminution de la haute énergie de surface inhérente aux poudres.

Dans le cadre du travail présenté dans la suite de ce chapitre deux techniques de frittage ont été testées : le pressage uniaxial à chaud (HUP, de l'anglais Hot Uniaxial Pressing) et le Spark Plasma Sintering (SPS).

Le principe de la technique de pressage à chaud est schématisé sur la figure 2.3.

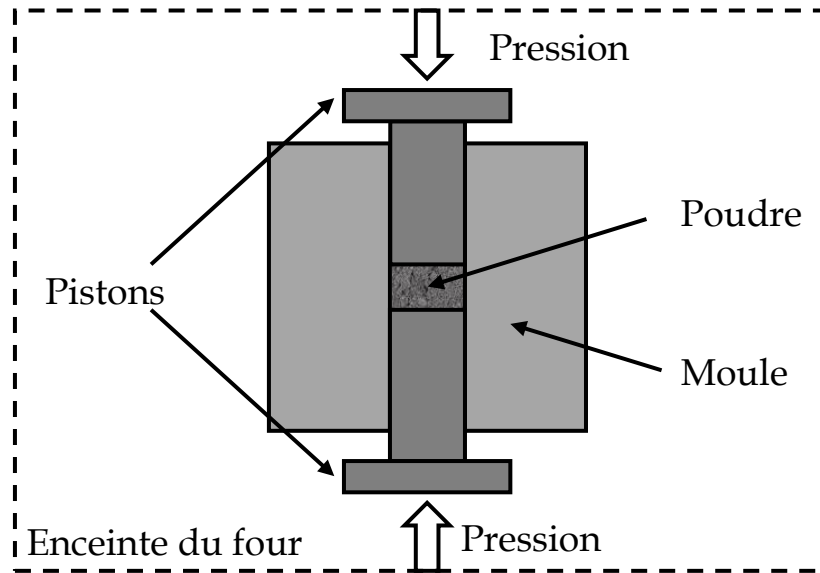


Figure 2.3 : Principe du frittage uniaxial à chaud.

La poudre à fritter est introduite dans un moule, entre deux pistons amovibles, et l'ensemble est ensuite placé dans un four. La chaleur est apportée au moule et ensuite à la poudre par convection. Parallèlement au chauffage imposé, une pression est appliquée sur les pistons. Comme l'indique le nom de la technique, la pression est appliquée selon un seul axe, à contrario d'un pressage isostatique durant lequel la pression est appliquée dans toutes les directions.

La technique de frittage Spark Plasma Sintering (SPS), également appelée Pulsed Electric Current Sintering (PECS) ou Field Activated Sintering Technique (FAST), combine un courant électrique direct pulsé avec une pression uniaxiale.⁴ Brevetée en 1906^{5,6}, cette technique est rendue finalement populaire lors des dernières décennies notamment par la réduction du prix de l'équipement. Le schéma du principe de cette technique de frittage est présenté sur la figure 2.4.

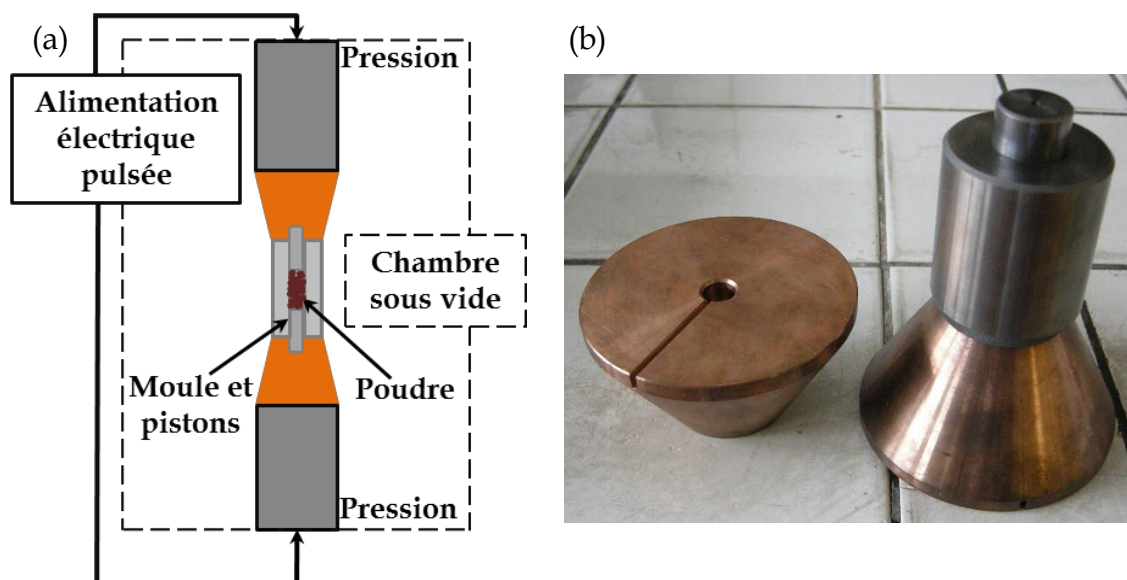


Figure 2.4 : a) Principe du frittage SPS. b) Moule en carbure de tungstène et les supports conducteurs en cuivre.

La principale différence entre le SPS et le HUP réside dans le procédé de chauffage. Dans le cas du SPS, le courant direct pulsé assure un chauffage très rapide de l'échantillon, jusqu'à 1000°C/min, par effet Joule.⁷ Pour ce faire, l'utilisation de moules conducteurs électriques, comme le graphite, est indispensable. Le courant traverse le moule et la poudre, si cette dernière est conductrice, et chauffe ainsi la matière. Ce chauffage extrêmement rapide permet non seulement de gagner du temps mais également de réduire les risques de perte de matière par évaporation ou encore de transformation de phase non désirée. La technique de frittage par SPS est utilisée de nos jours pour la production d'une large gamme de matériaux tels que les céramiques d'oxydes⁸, les céramiques SiC-TiC^{9,10}, les alliages métalliques^{11,12} ou encore les blocs d'hydroxyapatite¹³.

2.2 Frittage de poudre de verre GeSe_4

Pour les premiers essais de fabrication de matériaux massifs, la technique de frittage uniaxial à chaud a été utilisée. Ces tests ont été réalisés sur l'exemple du composé GeSe_4 qui présente une faible T_g (165°C) et une importante stabilité face à cristallisation. En effet, la technique de frittage HUP nécessite habituellement des températures de frittage significativement plus importantes que la T_g et des paliers relativement longs. Dans ces conditions, le risque de cristallisation de la poudre amorphe est très important. Par ailleurs, la presse utilisée dans le cadre de ce travail, construite dans le laboratoire Verre et Céramique, à l'Université de Rennes 1, peut être utilisée dans une gamme de températures

qui ne dépassent pas 400°C. Par conséquent, la poudre de composition GeSe_4 a été frittée sur la presse à chaud, tandis que pour la composition 80 GeSe_2 -20 Ga_2Se_3 le frittage par Spark Plasma Sintering a été utilisé.

La presse à chaud utilisée est présentée sur la figure 2.5 (a) et est composée d'une chambre chaude connectée à une pompe à vide. Les expériences peuvent être réalisées sous vide ou encore sous atmosphère d'argon. La température à l'intérieur de la chambre peut être augmentée jusqu'à 400°C et un piston permet d'imposer une pression jusqu'à 2 tonnes. Dans le cadre de ce travail, un moule en acier inoxydable, avec un diamètre interne de 20 mm, a été utilisé (Figure 2.5 (b)). L'acier inoxydable a été choisi afin de diminuer l'éventuelle contamination de l'échantillon qui est sensible à toute impureté absorbant dans l'infrarouge. Pour chaque test, 2 g de poudre de GeSe_4 étaient introduits dans le moule qui était ensuite placé dans la chambre chaude. Le vide créé dans cette chambre avant le début du frittage permettait d'éviter l'oxydation de l'échantillon durant le traitement thermique.

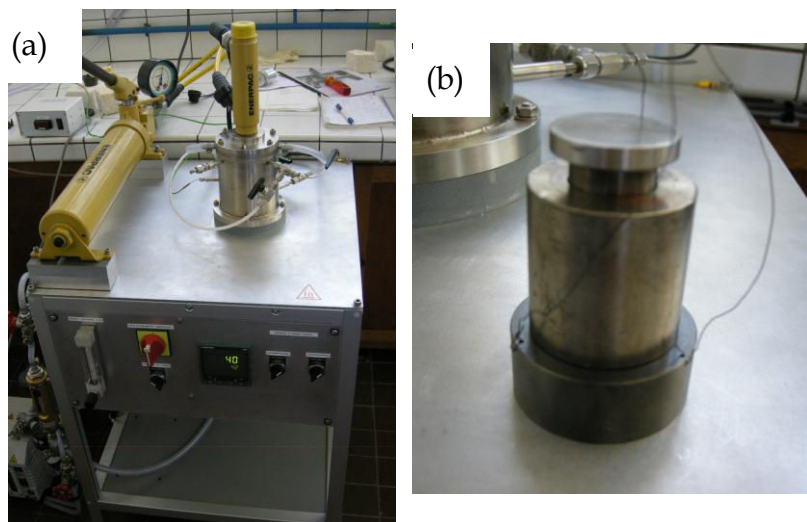


Figure 2.5 : a) Presse à chaud. b) Moule en acier inoxydable (diamètre interne de 20 mm).

L'allure typique des traitements thermiques réalisés est présentée sur la figure 2.6. Une montée en température (10°C/min) permet d'atteindre la température de frittage. Un palier est ensuite réalisé à cette température durant lequel une pression d'une tonne (31 MPa) est imposée. Après le palier de frittage, la pression est annulée et la température descendue jusqu'à un second palier à $T_g - 15^\circ\text{C}$ (150°C), afin d'assurer une relaxation des contraintes dans le solide. Finalement, l'échantillon est refroidi progressivement jusqu'à la température ambiante.

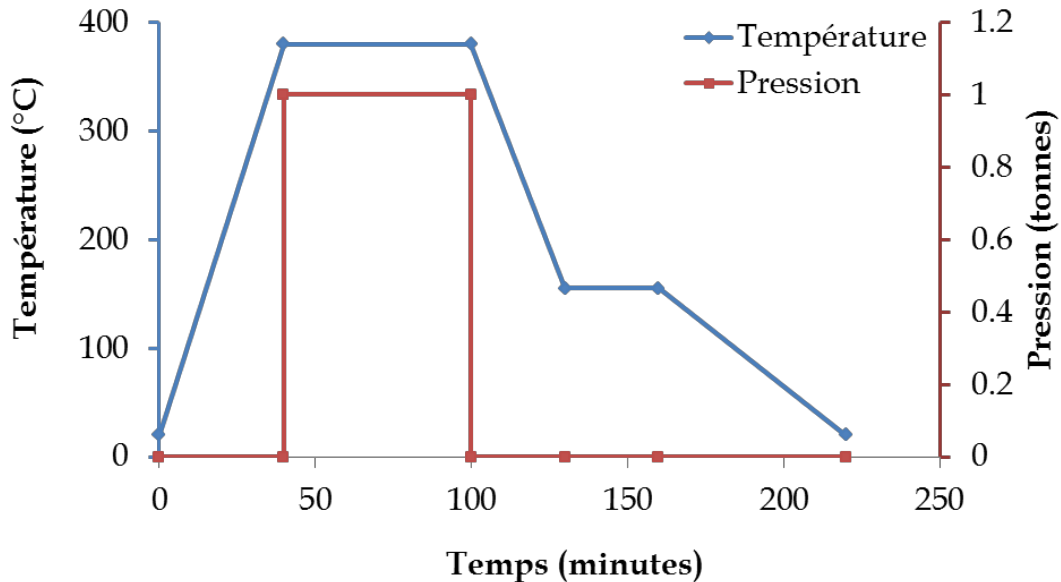


Figure 2.6 : Schéma du profil thermique utilisé durant le frittage du composé GeSe_4 .

Trois températures dans le domaine 350 – 400°C ont été testées, avec des paliers plus ou moins prolongés. Le traitement d’une heure à 350°C n’a pas été efficace puisqu’une partie de la matière a été simplement compactée et l’autre partie est restée sous forme de poudre (Figure 2.7).



Figure 2.7 : Échantillon obtenu par frittage pendant une heure à 350°C ($P = 31 \text{ MPa}$) de poudre de composition GeSe_4 .

Le tableau 2.1 réunit les paramètres des frittages les plus aboutis ainsi que quelques caractéristiques des échantillons obtenus. La densification des échantillons a été calculée sur la base de la densité du verre GeSe_4 obtenu par fusion-trempe ($d = 4,37$)¹⁴.

Tableau 2.1 : Paramètres de frittage ($P = 31 \text{ MPa}$) du composé GeSe_4 et caractéristiques des échantillons obtenus.

Température (°C)	380	380	400	400
Durée du palier (heures)	1	1,5	1,5	4
Densité ($\pm 0,005$)	4,20	4,23	4,29	4,27
Densification (%)	96,1	96,8	98,2	97,7
Épaisseur, e (mm)	0,89	1,04	0,91	1,75

A 380°C deux essais ont été réalisés avec deux paliers de frittages différents, l'un d'une heure et l'autre d'une heure et demie. Les deux échantillons obtenus présentaient une coloration noire, un aspect homogène et brillant caractéristiques du verre GeSe₄ synthétisé par voie classique de fusion-trempe (Figure 2.8).

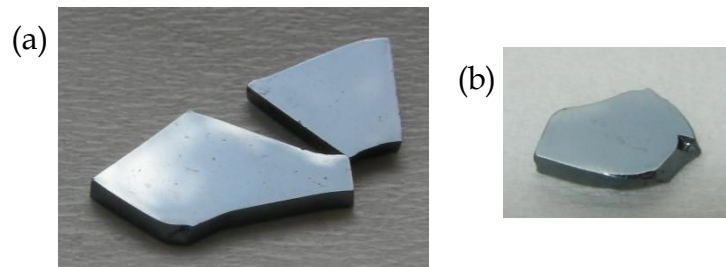


Figure 2.8 : Echantillons obtenus par frittage de poudre de composition GeSe₄ (P = 31 MPa, T = 380°C) pendant a) 1h ou b) 1h30.

Malgré un aspect visuel homogène et compact, les valeurs de la densification de ces échantillons sont relativement faibles (tableau 2.1) et indiquent la présence d'une certaine porosité dans le solide. Ces résultats sont par ailleurs confirmés par la faible transmission optique des deux échantillons affectée probablement par le phénomène de diffusion (Figure 2.9).

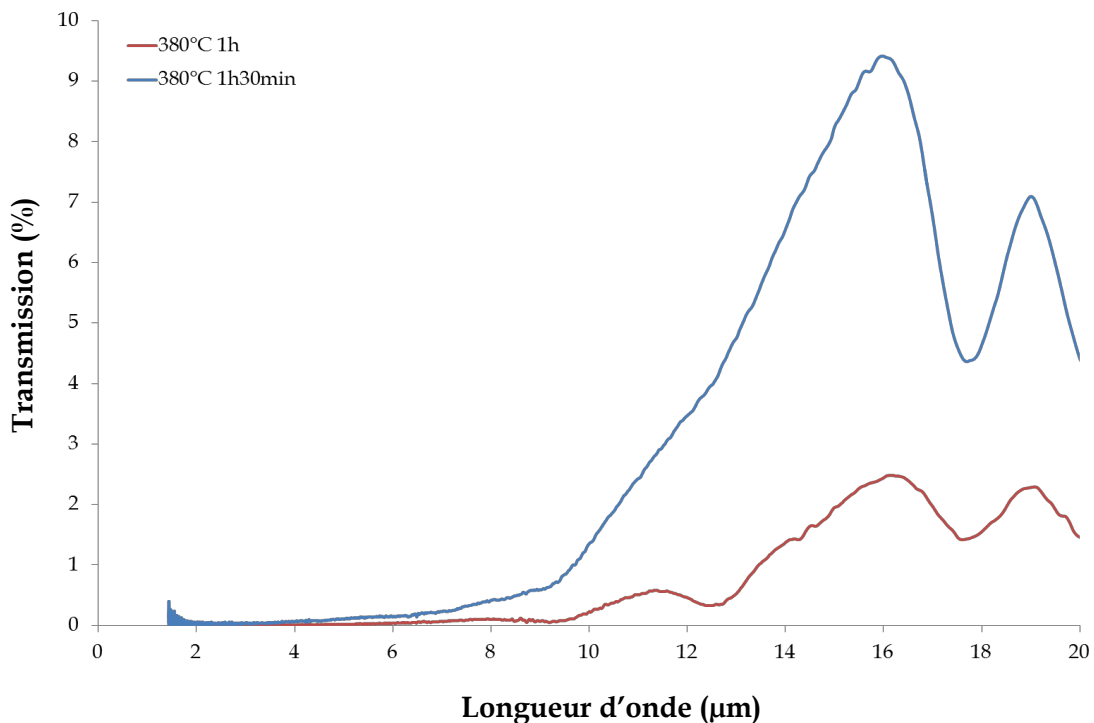


Figure 2.9 : Transmission optique des échantillons obtenus par frittage de poudre de composition GeSe₄ (P = 31 MPa, T = 380°C) pendant 1h ou 1h30.

Afin d'améliorer la qualité du frittage, la température a été augmentée jusqu'à 400°C. Deux paliers, d'une heure et demie et de quatre heures, ont été testés. Une nouvelle fois, les

échantillons obtenus possédaient un aspect vitreux et homogène, comme présenté sur la figure 2.10.

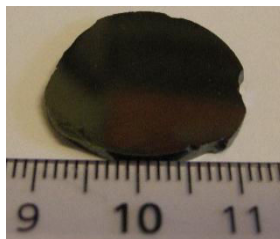


Figure 2.10 : Echantillon obtenu par frittage de poudre du composé GeSe₄ pendant 4 heures à 400°C (P = 31 MPa).

La densification de ces nouveaux échantillons a été légèrement augmentée, sans pour autant dépasser 98,2% ce qui suppose l'existence d'une porosité résiduelle. La transmission optique n'a pas été améliorée pour les deux solides (Figure 2.11). En effet, l'échantillon fritté pendant 4 heures présente une transmission quasi-nulle. Ce résultat peut être dû à la durée du frittage trop importante qui peut provoquer une cristallisation partielle du solide ou un départ du sélénium dans les conditions de vide et de température supérieure à la T_g . Des analyses complémentaires comme la DRX, la DSC ou encore la microscopie électronique à balayage pourraient permettre d'identifier la cause de la perte de transmission.

L'échantillon fritté pendant une heure et demie à 400°C présente finalement la meilleure transmission parmi les quatre solides obtenus. Cependant, l'allure de la courbe indique une forte diffusion due aux discontinuités présentes dans le solide, telles que les joints de grains ou les pores. De plus, on retrouve plusieurs bandes d'absorption dues à la présence du carbone (8,85 μm), de l'oxygène (12,5 μm) et de l'hydrogène (14,4 μm). Puisque l'étape de broyage a été réalisée sous atmosphère contrôlée d'argon, on peut supposer que la contamination du solide a eu lieu suite au contact de la poudre avec l'air durant le transfert de la boîte à gants vers la presse.

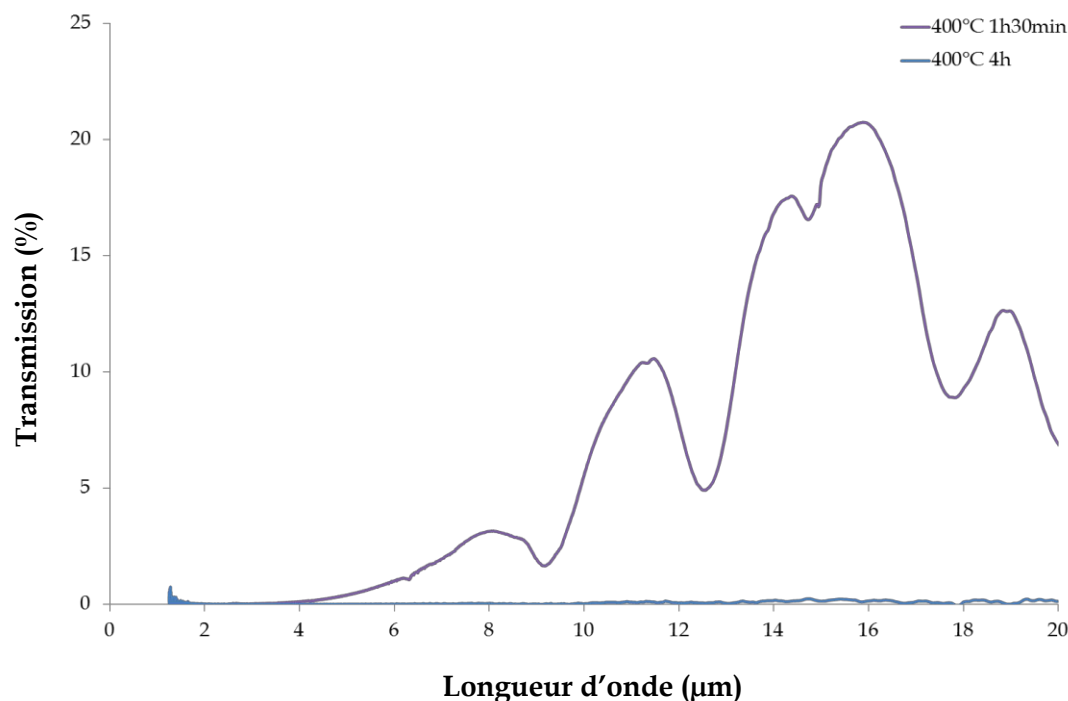


Figure 2.11 : Transmission optique des échantillons de composition GeSe_4 obtenus par frittage de poudre ($P = 31 \text{ MPa}$, $T = 400^\circ\text{C}$) pendant 1h30 ($e = 0,91 \text{ mm}$) et 4h ($e = 1,75 \text{ mm}$).

Afin de vérifier que la structure du matériau final n'ait pas été modifiée sous l'action de la pression et de la température, la spectroscopie Raman a été utilisée. Pour ce faire, une comparaison a été réalisée entre le spectre correspondant à la poudre obtenue par mécanosynthèse et celui du solide obtenu par frittage.

Les spectres présentés sur la figure 2.12 ont été enregistrés en utilisant un laser à 633 nm dont le faisceau a été « défocalisé » pour limiter l'échauffement local de l'échantillon. De plus, afin de réduire le risque de dégradation des échantillons, deux filtres qui divisent la puissance du laser par 1000 et 10000 ont été utilisés pour respectivement la poudre et le massif. Ainsi, les intensités des divers pics observés sur les deux spectres ne peuvent pas être comparées. Par ailleurs, toutes ces précautions ont conduit à l'enregistrement de signaux de faibles intensités.

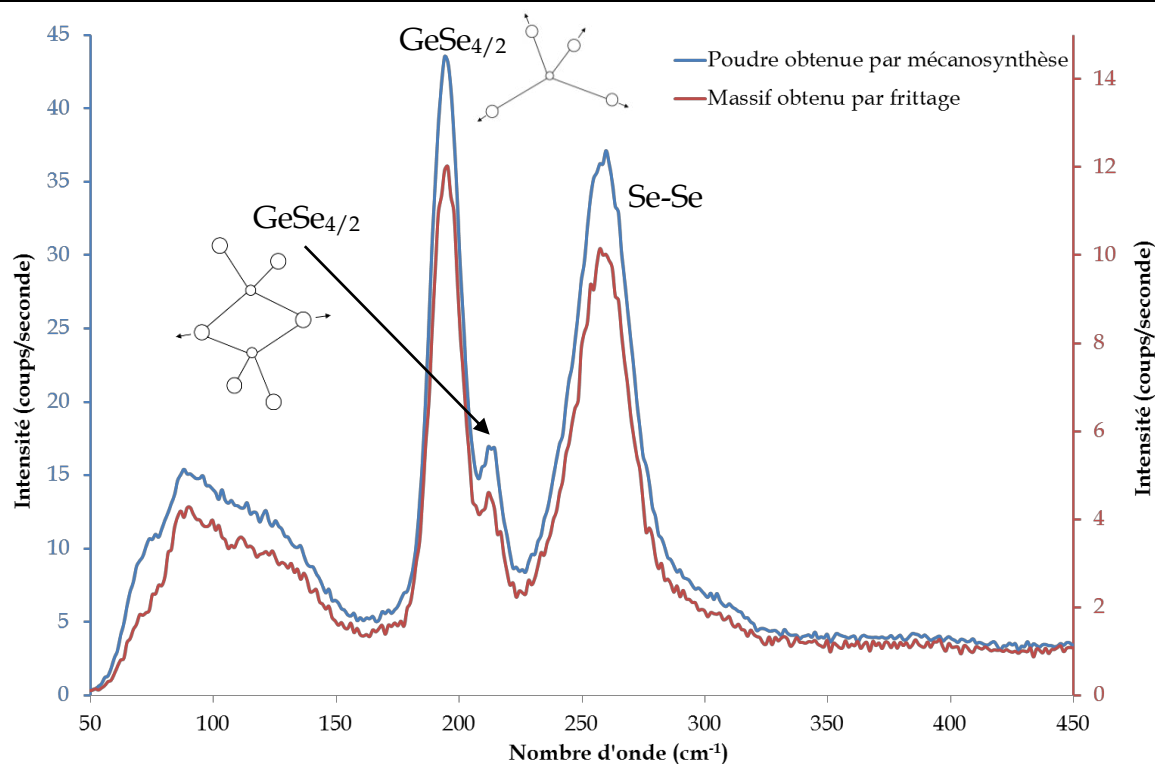


Figure 2.12 : Spectres Raman du verre GeSe_4 synthétisé par fusion-trempe et par frittage de la poudre préalablement obtenue par mécanosynthèse.

La figure 2.12 montre que les mêmes pics sont observés sur les deux spectres, indiquant ainsi que la structure du matériau n'a pas été modifiée au cours du frittage. Rappelons que la même allure du spectre a été enregistrée pour le verre GeSe_4 synthétisé par voie classique de fusion-trempe. Ces résultats confirment le fait que la mécanosynthèse couplée à un frittage et la technique de la fusion-trempe permettent d'obtenir un matériau avec la même structure dans les deux cas.

Puisque l'indexation des pics enregistrés grâce à la spectroscopie Raman a déjà été présentée dans le chapitre 1, le tableau ci-dessous résume la position et l'origine des différents pics.

Tableau 2.2 : Pics observés en spectroscopie Raman.

Nombre d'onde correspondant au maximum du pic (cm^{-1})	Vibration
195	Vibration A_1 symétrique des tétraèdres $\text{GeSe}_{4/2}$ reliés par les sommets ¹⁵⁻¹⁷
215	Vibration d'élongation A_1^c des tétraèdres $\text{GeSe}_{4/2}$ liés par les arêtes ¹⁵⁻¹⁷
260	Vibration d'élongation A_1 et E_2 de la liaison Se-Se dans les chaînes ou les cycles de sélénium ¹⁵⁻¹⁸

Finalement, il est à noter que tous les démoulages des pastilles ont dû être réalisés sur une presse hydraulique manuelle. En effet, à la fin du frittage, l'échantillon se retrouvait collé au moule et aux pistons ce qui rendait le démoulage difficile. Par ailleurs, quelques échantillons n'ont pas pu être analysés puisqu'ils ont été récupérés sous forme de multiples morceaux de petite taille. Pour résoudre ce problème, le nitrure de bore (BN), connu pour son caractère lubrifiant et chimiquement relativement inerte, a été testé. Le moule et les pistons en inox ont été enduits d'un mélange de BN et d'éthanol. Après évaporation complète de l'éthanol, la poudre de GeSe_4 a pu être introduite dans le moule. Finalement, le frittage dans ces conditions a, en effet, rendu le démoulage du solide plus simple. Cependant, le nitrure de bore avait interagit avec le GeSe_4 et a conduit à l'obtention d'une pastille avec un aspect céramisé et inhomogène, de couleur marron et avec des inclusions blanches (couleur du BN) (Figure 2.13).



Figure 2.13 : Echantillon obtenu après frittage du GeSe_4 avec utilisation du BN.

2.3 Essai de faisabilité basé sur le verre GASIR1®

Dans le but de se familiariser avec la technique et l'installation expérimentale, les premiers essais de frittage SPS ont été réalisés sur l'exemple du verre GASIR1®, fourni par la société Umicore IR Glass. Comme mentionné dans l'*Introduction*, il s'agit de la composition $\text{Ge}_{22}\text{As}_{20}\text{Se}_{58}$. Ce verre, synthétisé par voie classique de fusion-trempe, a été préalablement mis sous forme de poudre par broyage mécanique (30 minutes) dans le broyeur planétaire. Compte tenu de la relativement faible dureté de ce verre, un bol et des billes en agate ont été utilisés.

Une partie des expériences de frittage a été réalisée au laboratoire Verres et Céramiques et une autre partie au centre Européen de la Céramique, laboratoire SPCTS UMR 7315, à Limoges, par le Dr. Gaëlle Delaizir.

Un moule en carbure de tungstène (WC), avec un diamètre intérieur de 10 mm, a été utilisé. Le WC a été choisi pour son inertie chimique et sa stabilité à haute température.

Néanmoins, les premiers tests de frittage se sont soldés par un démoulage très fastidieux des échantillons puisque ceux-ci restaient collés au moule. Par ailleurs, quelques moules et pistons en WC ont été abîmés durant les tests de frittage. Une dilatation locale ou une détérioration ponctuelle des pistons ont pu être observés (Figure 2.14 (a)). Un moule a été brisé suite aux tentatives de démoulage (Figure 2.14 (b)). Ces comportements n'ont pas pu être expliqués par le fabricant du moule (FCT Group) et représentent une barrière technologique à surmonter dans le cadre d'une éventuelle production industrielle.

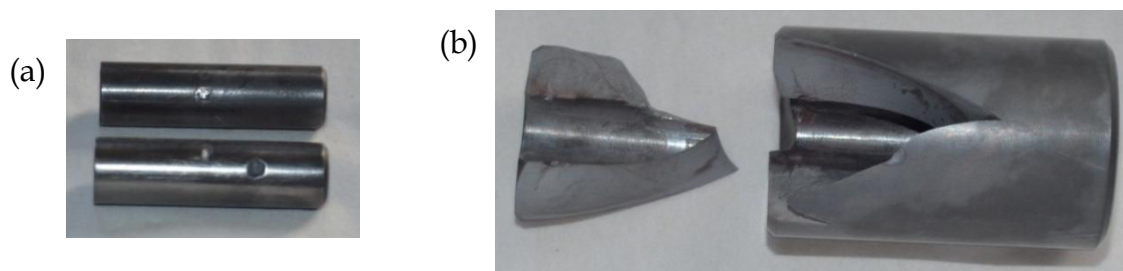


Figure 2.14 : a) Pistons en WC abîmés suite aux essais de frittage. b) Moule en WC brisé.

Compte tenu des difficultés de démoulage, il a fallu utiliser des matériaux de protection qui seraient également inertes face à l'échantillon fritté, même en conditions de température et pression élevées. Deux matériaux ont ainsi été testés, le Papyex® (feuille de graphite flexible) et un gel de silice. Les feuilles de Papyex® ont facilité le démoulage des échantillons. Cependant, ces feuilles restaient collées à l'échantillon à la fin du frittage ce qui imposait un polissage des échantillons avant des éventuelles analyses. De plus, la diffusion du carbone constituant le Papyex® dans les conditions du frittage restait possible. Concernant le dépôt d'un film de gel de silice, procédé pouvant être utilisé de manière industrielle, celui-ci a été synthétisé en mélangeant du tétraéthylorthosilicate (TEOS, $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$) avec de l'acide acétique et de l'eau en proportions volumiques 1/3 : 1/3 : 1/3. Le mélange obtenu était initialement liquide et se solidifiait après environ 72 heures (Figure 2.15).

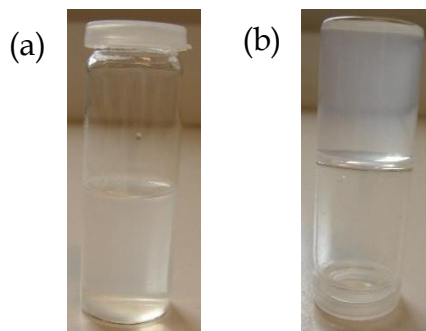


Figure 2.15 : Gel de silice a) au moment de la synthèse et b) au bout de 72 heures.

Le gel a été déposé à l'état liquide sur les pistons et à l'intérieur du moule et laissé sécher pendant plusieurs heures. Une couche de protection très fine et fragile a ainsi été obtenue.

Une interaction entre cette couche, constituée de molécules organiques qui absorbent dans l'IR, et la poudre frittée était, tout de même, à prendre en compte. Au cours des frittages, le gel de silice n'a démontré que partiellement son efficacité, en réduisant les difficultés de démoulage sans pour autant les supprimer. Néanmoins, l'interaction du gel avec la poudre n'a pas été confirmée.

La température de transition vitreuse du verre $\text{Ge}_{22}\text{As}_{20}\text{Se}_{58}$ est de 292°C . Pour commencer, des températures légèrement supérieures à la T_g ont été testées pour le frittage du GASIR1®. Durant les essais de frittage par SPS, la température a été élevée jusqu'à la température du recuit en 4 minutes puis maintenue pendant la durée du palier et finalement réduite jusqu'à la température ambiante en 10 minutes. La pression choisie a été appliquée pendant la montée en température et le palier, et ensuite descendue progressivement à la fin du palier thermique. Le tableau 2.3 réunit les paramètres utilisés lors des frittages ainsi que les caractéristiques des échantillons obtenus. La densification des échantillons a été calculée par rapport à la densité du GASIR1® synthétisé par voie classique de fusion-trempe ($d = 4,40$).

Tableau 2.3 : Paramètres de frittage et caractéristiques des échantillons obtenus.

Pression (MPa)	50	50	200	200	200	200
Température ($^\circ\text{C}$)	300	320	340	330	325	325
Durée du palier (minutes)	2	2	10	0	0	2
Densité ($\pm 0,005$)	-	-	4,24	4,33	4,33	4,35
Densification (%)	-	-	96,4	98,4	98,4	98,9
Epaisseur, e (mm)	-	-	1,49	1,75	1,96	0,8

Le premier essai à 50 MPa et 300°C a permis uniquement de compacter légèrement la poudre comme présenté sur la figure ci-dessous.



Figure 2.16 : Echantillon obtenu par frittage de poudre de composition $\text{Ge}_{22}\text{As}_{20}\text{Se}_{58}$ ($P = 50 \text{ MPa}$, $T = 300^\circ\text{C}$, $d = 10 \text{ mm}$).

Pour améliorer la qualité du frittage, la température a été augmentée de 20°C , mais le résultat est resté identique au précédent. Par conséquent, la valeur de la température a été augmentée une seconde fois et la pression multipliée par quatre. La pression ainsi imposée à 200 MPa est proche de la valeur limite fixée par le fabricant des moules à 250 MPa. Dans

ces conditions, un massif avec un aspect vitreux et une couleur noire a été obtenu (Figure 2.17).



Figure 2.17 : Echantillon obtenu par frittage de poudre de composition $\text{Ge}_{22}\text{As}_{20}\text{Se}_{58}$ ($P = 200 \text{ MPa}$, $T = 340^\circ\text{C}$, $d = 10 \text{ mm}$, $e = 1,49 \text{ mm}$).

La densification de 96,4% de cet échantillon indique tout de même la présence d'une certaine porosité dans le solide. Sa transmission optique ainsi que la transmission du verre de base, synthétisé par fusion-trempe et utilisé pour préparer la poudre, sont présentées sur la figure 2.18.

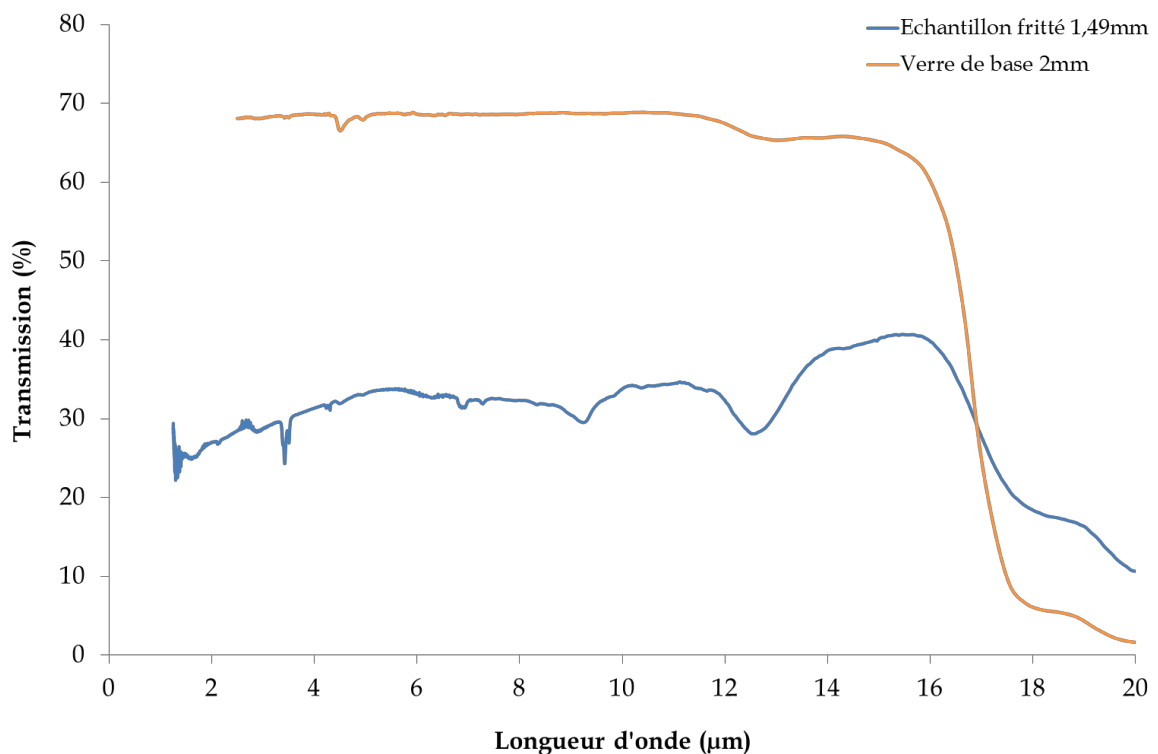


Figure 2.18 : Transmission du verre de base et du massif obtenu par frittage de poudre de composition $\text{Ge}_{22}\text{As}_{20}\text{Se}_{58}$ ($P = 200 \text{ MPa}$, $T = 340^\circ\text{C}$).

En comparant les deux courbes, on remarque, tout d'abord, que l'échantillon fritté présente la fenêtre de transmission élargie jusqu'à $16 \mu\text{m}$ comme le verre de base. Deuxièmement, on peut noter la transmission relativement importante du massif fritté. Quelques bandes d'absorption peuvent tout de même être remarquées. Les longueurs d'ondes et les impuretés correspondantes, responsables de ces absorptions, sont présentées dans le tableau 2.4.

Tableau 2.4 : Bandes d'absorption : longueurs d'ondes et impuretés correspondantes.

Longueur d'onde (μm)	2,79	3,45	4,5	7,17	9,1	12,5
Liaison chimique/molécule	H ₂ O	Se-H	Se-H	Se-H	As-O	Ge-O ; As-O

On remarque que l'échantillon fritté contient des traces d'oxygène et d'hydrogène. Compte tenu de la transmission du verre de base, ne présentant quasiment aucune bande d'absorption, on en déduit que les diverses impuretés ont été apportées durant les étapes de broyage et/ou de frittage. Néanmoins, sachant que le broyage a été réalisé sous atmosphère contrôlée d'argon, en boîte à gants, il est fort probable que la poudre ait été contaminée lors du frittage. En effet, lors du transfert de la poudre de la boîte à gants vers l'installation de frittage, la matière à forte surface spécifique et donc très réactive, se retrouve inévitablement en contact avec l'air.

Afin d'améliorer la densification ainsi que la transmission du verre GASIR1[®] obtenu par frittage, d'autres essais ont été réalisés à 200 MPa et à des températures optimisées de 325 et 330°C. Des solides noirs, avec un aspect vitreux ont été obtenus, présentant également des densifications légèrement améliorées. De plus, la transmission optique de ces échantillons confirme l'efficacité du frittage (Figure 2.19).

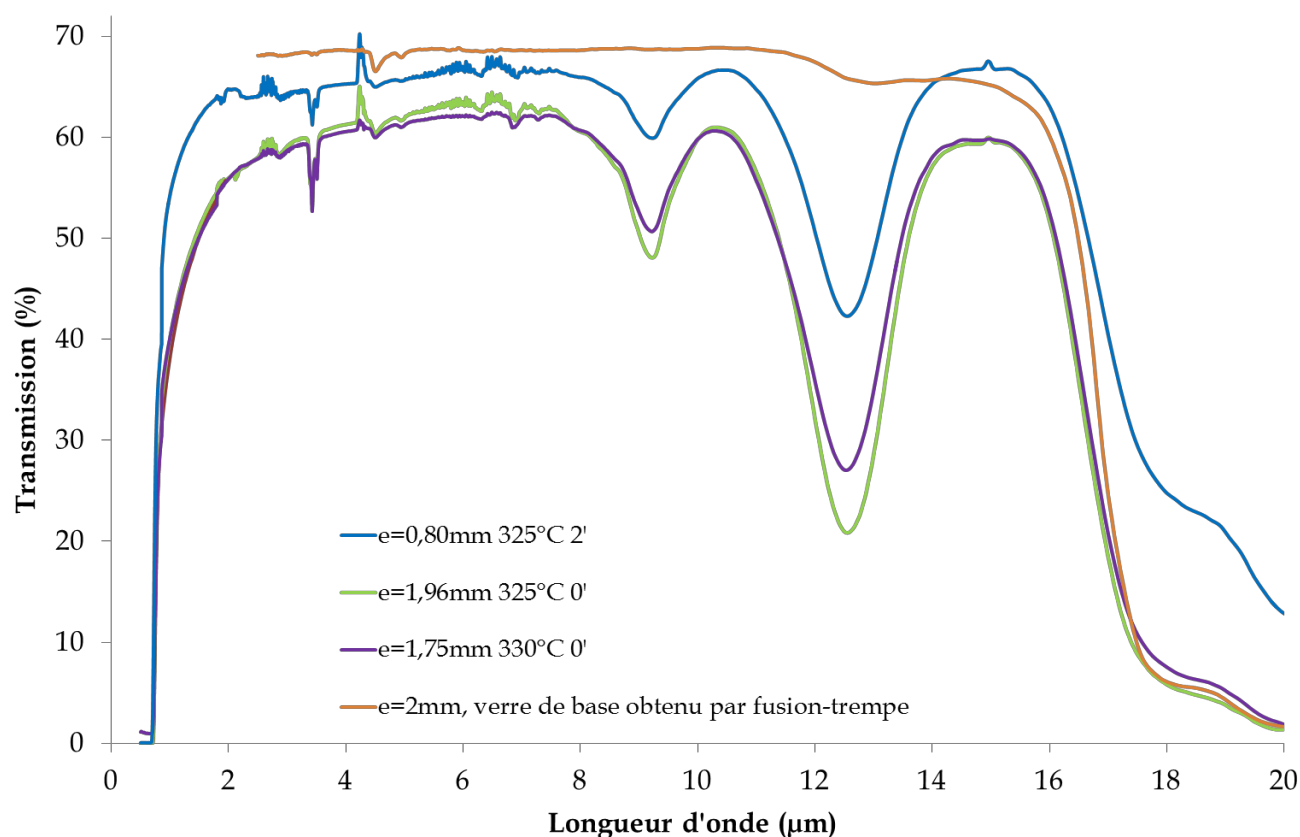


Figure 2.19 : Transmission du verre de base et des massifs obtenus par frittage de poudre composition $\text{Ge}_{22}\text{As}_{20}\text{Se}_{58}$ ($P = 200 \text{ MPa}$, $T = 325 \text{ ou } 330^\circ\text{C}$).

On retrouve, dans le cas des échantillons frittés, la large fenêtre de transparence [0,7 – 16 μm] ainsi que des transmissions très proches de la transmission du verre de base. Le maximum de transmission du verre GASIR1® synthétisé par fusion-trempe est de 68,5% entre 2 et 11 μm , à cause de son indice de réfraction élevé ($n = 2,515$ à 3 μm).

Les bandes d'absorption, que l'on peut observer sur les spectres, sont recensées dans le tableau 2.5. On retrouve dans les échantillons frittés des traces d'oxygène et d'hydrogène liées à la forte réactivité des poudres avec l'air ambiant.

Tableau 2.5 : Bandes d'absorption : longueurs d'ondes et impuretés correspondantes.

Longueur d'onde (μm)	3,45	4,45	4,7	6,3	7,17	9,1	12,5
Liaison chimique/molécule	Se-H	Se-H	Se-H	H ₂ O	Se-H	As-O	Ge-O/As-O

Pour analyser la structure microscopique des solides obtenus, un échantillon a été observé par microscopie électronique à balayage. Les clichés obtenus sont réunis sur la figure 2.20.

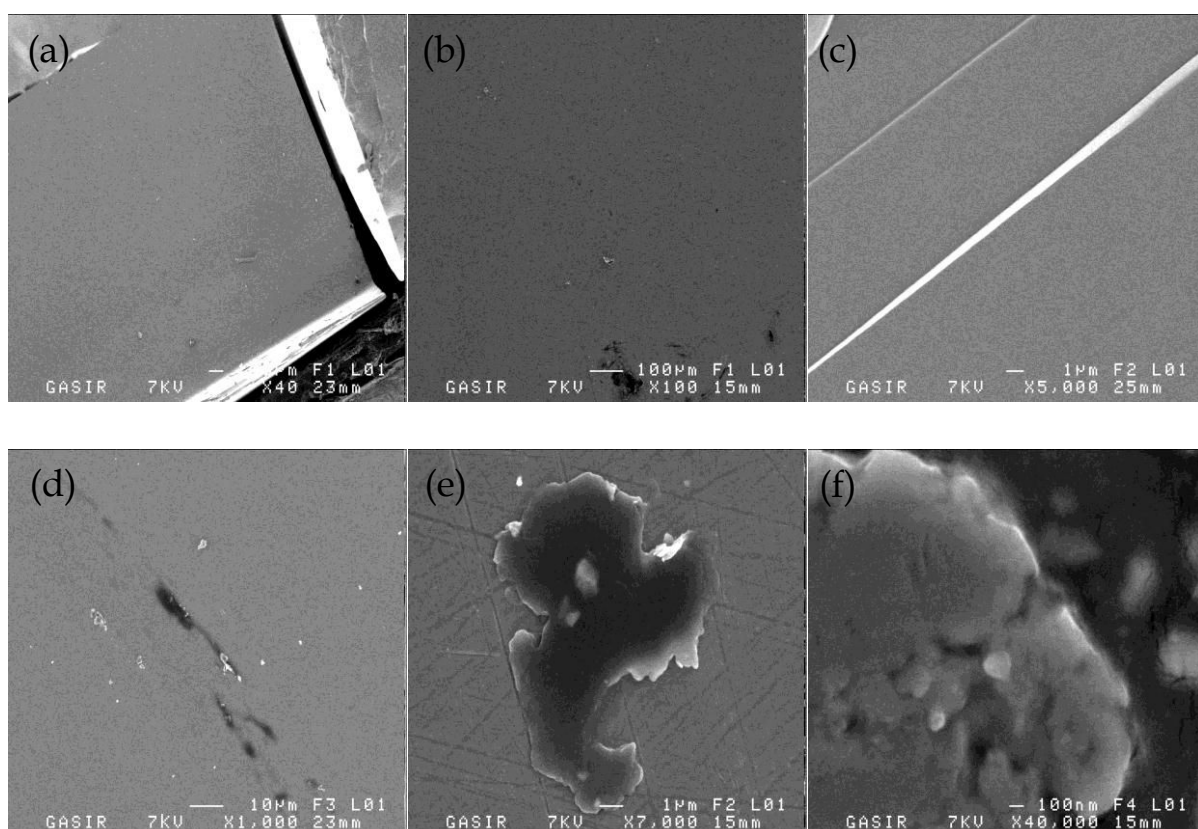


Figure 2.20 : Images MEB du massif ($e = 2,16 \text{ mm}$) obtenu par frittage de poudre de composition $\text{Ge}_{22}\text{As}_{20}\text{Se}_{58}$ ($P = 200 \text{ MPa}$, $T = 325^\circ\text{C}$) (a, b, d, e et f vues sur la surface ; c vue sur la tranche).

Les clichés MEB montrent une bonne homogénéisation et un aspect dense du solide, autant en surface que dans le volume (figure 2.20 (c)). On peut noter l'absence de discontinuités qui pourraient être signe d'un mauvais frittage. On remarque également la présence de

quelques défauts en surface. La zone présentée sur la figure 2.20 (d) (grossissement $\times 1000$) a été agrandie pour donner la figure 2.20 (e) (grossissement $\times 7000$) qui a également été agrandie sur l'image 2.20 (f) (grossissement $\times 40000$). Selon ces images il est difficile d'affirmer s'il s'agit de cavités dans le solide ou d'impuretés en surface. Ces contaminations peuvent être dues autant à la manipulation de l'échantillon après frittage (polissage) qu'à la préparation de l'échantillon pour l'analyse MEB par cassure.

Une dernière étude réalisée sur l'exemple de la composition GASIR1® a concerné l'influence de la taille des particules sur la qualité du frittage. Dans une étude récemment publiée par Bertrand *et al.* il a été remarqué que le frittage est plus réussi lorsque la taille des particules frittées est plus grande.¹⁹ Deux poudres amorphes de composition $85\text{TeO}_2\text{-}15\text{WO}_3$ ont été mises en forme par frittage, constituées de particules avec un diamètre médian respectif de 6 et 167 μm . Le frittage a été réalisé sur une installation SPS, dans un moule en graphite avec ou sans utilisation d'une barrière protectrice contre la diffusion du carbone. La protection utilisée était constituée de poudre d'alumine et de feuilles de tantale.



Figure 2.21 : Echantillons obtenus par frittage de poudres de composition $85\text{TeO}_2\text{-}15\text{WO}_3$ (a) sans ou (b) avec protection contre la diffusion du carbone.

Selon la figure 2.21, on remarque que les échantillons obtenus par frittage de poudre constituée de particules de grande taille ($D_{50} = 167 \mu\text{m}$) présentent une transmission optique nettement supérieure à celle des échantillons obtenus à partir de la poudre plus fine.

Pour mettre en place une étude similaire sur la base du verre GASIR1®, ce-dernier a été broyé dans le broyeur planétaire, en utilisant un bol et des billes en agate, pendant des durées croissantes de 30 minutes, 3 heures et 10 heures. L'étude granulométrique (Figure 2.22) a mis en évidence une différence très faible entre les tailles des particules constituants les trois poudres.

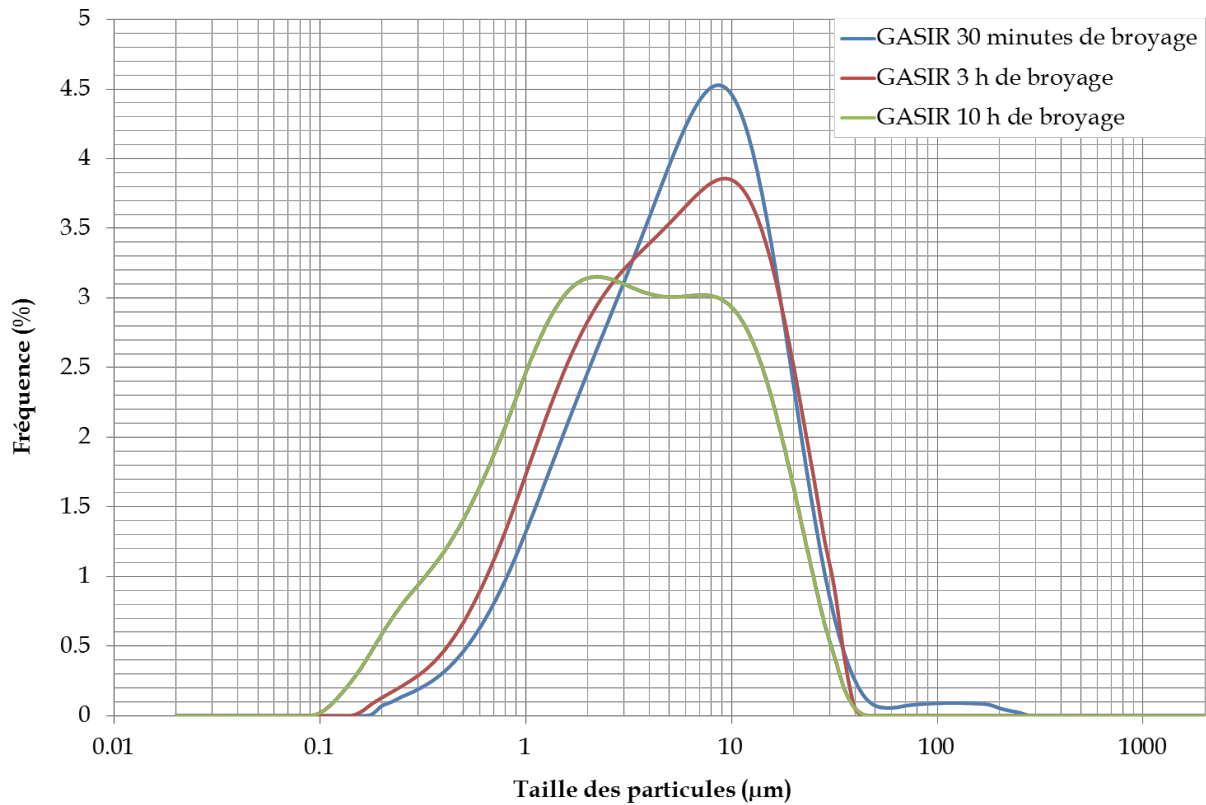


Figure 2.22 : Evolution de la taille des particules en fonction du temps de broyage.

A partir des distributions granulométriques présentées sur la figure 2.22, trois diamètres caractéristiques pour chaque durée de broyage ont été déterminés et sont réunis dans le tableau 2.6.

Tableau 2.6 : Evolution des diamètres caractéristiques en fonction de la durée du broyage.

Durée du broyage	30 minutes	3 heures	10 heures
D_{10} (μm)	1,338	1,068	0,554
D_{50} (μm)	6,299	5,383	3,351
D_{90} (μm)	19,441	19,147	15,495

Comme attendu, la taille des particules est réduite avec le temps du broyage mais la diminution enregistrée est relativement petite, notamment pour le D_{90} . Par conséquent, l'analyse de l'efficacité du frittage en fonction de la taille des particules sera très délicate. Rappelons que dans l'étude rapportée par Bertrand *et al.* les échantillons frittés présentaient une différence significative dans la taille des particules ($D_{50} = 6 \mu\text{m}$ et $D_{50} = 167 \mu\text{m}$).¹⁹

Les trois poudres du verre GASIR1® ont été frittées sur une installation SPS, dans un moule en WC ($d = 10 \text{ mm}$), avec une protection en Papyex® et une pression de 200 MPa. La température a été élevée jusqu'à 325°C en 4 minutes puis réduite jusqu'à la température

ambiante en 10 minutes sans réaliser de palier. La figure 2.23 présente la transmission optique des trois échantillons ainsi obtenus.

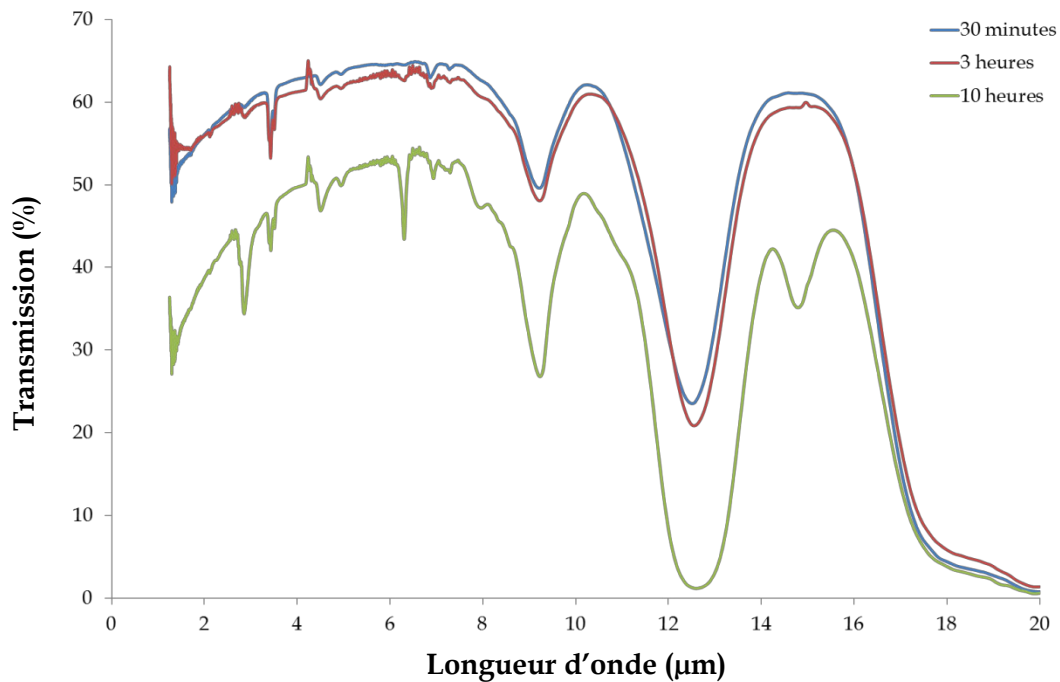


Figure 2.23 : Transmission optique des échantillons obtenus par frittage ($T = 325^{\circ}\text{C}$, $P = 200 \text{ MPa}$) de poudres broyées pendant des durées croissantes (30 minutes, 3 heures, 10 heures).

Dans le cadre de cette étude, le maximum de transmission a notamment été étudié puisque les bandes d'absorption ont déjà été analysées précédemment (Figure 2.19 et tableau 2.5). Ainsi, selon la figure 2.23 on observe que les échantillons obtenus par frittage de poudres broyées pendant 30 minutes et 3 heures possèdent des transmissions quasi-identiques. Uniquement l'échantillon obtenu à partir de la poudre broyée pendant 10 heures présente une transmission plus réduite, d'environ 50%. Ce résultat peut être expliqué grâce notamment au diamètre caractéristique D_{90} qui est très proche pour les deux premières poudres ($D_{90}(30\text{min}) = 19,441 \mu\text{m}$ et $D_{90}(3\text{h}) = 19,147 \mu\text{m}$) et beaucoup plus petit pour la troisième ($D_{90}(10\text{h}) = 15,495 \mu\text{m}$). Afin de confirmer cette observation il faudrait multiplier les frittages des trois poudres pour ainsi s'assurer de la répétitivité de ces résultats.

Finalement, la possibilité d'obtenir un matériau parfaitement transparent dans l'infrarouge à partir de poudres amorphes a été démontrée sur l'exemple du verre GASIR1®. De nouvelles technologies combinant boîtes à gants intégrant un SPS sont aujourd'hui commercialisées et devraient permettre d'éradiquer entièrement les bandes d'absorption résiduelles après frittage.

2.4 Frittage de poudre de verre 80GeSe₂-20Ga₂Se₃

Le frittage du composé 80GeSe₂-20Ga₂Se₃ a été réalisé à Limoges par le Dr. Gaëlle Delaizir. Un moule en graphite (d = 8 mm) a été utilisé. Compte tenu de l'interaction du BN avec l'échantillon, du démoulage relativement compliqué en présence de gel de silice et de la possible diffusion du carbone provenant du Papyex®, une nouvelle protection a été testée. Ainsi, afin de limiter la diffusion du carbone et d'empêcher l'échantillon de coller au moule et aux pistons, des feuilles de tantale (Ta) ont été utilisées. Le tantale est connu pour son inertie chimique grâce à laquelle il est utilisé pour la fabrication d'instruments chirurgicaux et d'implants. C'est un bon conducteur de chaleur et d'électricité, stable à très fortes températures puisqu'il possède un point de fusion de 3017°C.²⁰ Contrairement aux feuilles de Papyex®, le tantale était facilement retiré de la surface des échantillons à la fin du frittage.

Le caractère instable du verre 80GeSe₂-20Ga₂Se₃ face à la cristallisation ($\Delta T = 79^\circ\text{C}$) impose une surveillance toute particulière de la température de frittage. En effet, un chauffage trop important peut conduire à la cristallisation partielle de la matière. Par conséquent, les premiers tests de frittage ont ciblé des températures inférieures à la température de transition vitreuse. Le même type de traitement que dans le cas du verre GASIR1® a été utilisé, à savoir une montée en température en 5 minutes, un palier et un refroidissement jusqu'à la température ambiante en 10 minutes. La pression de 50 MPa (limite supportée par le moule employé) a été appliquée durant toute la procédure. Les différents paramètres de frittage testés sont présentés dans le tableau 2.7. La densification a été calculée par rapport à la densité du verre 80GeSe₂-20Ga₂Se₃ synthétisé par voie classique de fusion-trempe (d = 4,34).

Tableau 2.7 : Paramètres de frittage (P = 50 MPa) et caractéristiques des échantillons obtenus.

Température (°C)	310	320	340	340	350	365	370
Durée du palier (minutes)	2	0	0	2	0	0	0
Densité ($\pm 0,005$)	4,16	3,84	4,15	4,20	4,33	4,20	4,19
Densification (%)	95,8	88,5	95,6	96,7	99,7	96,7	96,5
Epaisseur, e (mm)	1,68	1,71	1,60	1,57	1,56	1,66	1,63

Malgré l'utilisation de températures inférieures à la T_g , les solides obtenus après ces expériences présentaient des aspects vitreux, brillants et une coloration noire caractéristique

du verre $80\text{GeSe}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{Se}_3$ (Figure 2.24). De plus, la densification des échantillons semble confirmer l'efficacité du frittage puisque ses valeurs sont relativement élevées.



Figure 2.24 : Echantillons obtenus par frittage de poudre du composé $80\text{GeSe}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{Se}_3$ ($P = 50 \text{ MPa}$, $d = 8 \text{ mm}$).

Des analyses MEB ont été réalisées sur un des échantillons ($P = 50 \text{ MPa}$, $T = 365^\circ\text{C}$, sans palier), afin d'étudier sa structure microscopique. Les clichés présentés sur la figure 2.25 attestent globalement d'une structure homogène, avec un degré de densification important. Cependant, quelques irrégularités peuvent être observées (figures 2.25 (b) et (c)). De plus, le cliché 2.25 (c) semble indiquer la présence de cavités dans le volume du solide. Ces résultats indiquent que le frittage n'a pas été complet et que les paramètres de frittage ne sont pas encore optimaux.

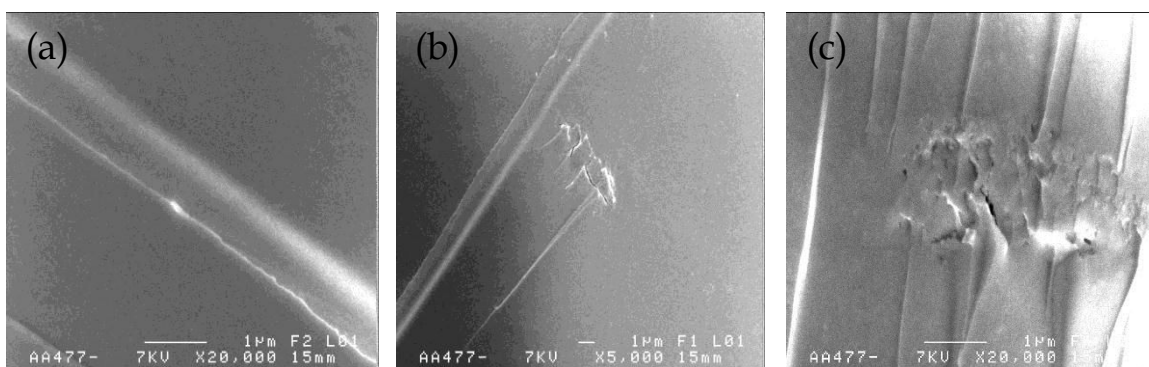


Figure 2.25 : Images MEB du massif obtenu par frittage de poudre de composition $80\text{GeSe}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{Se}_3$ ($P = 50 \text{ MPa}$, $T = 365^\circ\text{C}$, sans palier).

Afin de s'assurer que les conditions de température et de pression de frittage n'endommagent pas la stoechiométrie de l'échantillon, une analyse par Spectroscopie Electronique Dispersive (EDS) a été réalisée. La composition $\text{Ge}_{23,97}\text{Ga}_{11,33}\text{Se}_{64,7}$ a été déterminée grâce à cette analyse en confirmant ainsi la conservation de la stoechiométrie de la poudre frittée ($\text{Ge}_{23,5}\text{Ga}_{11,8}\text{Se}_{64,7}$). Les transmissions optiques des solides obtenus sont présentées sur la figure 2.26.

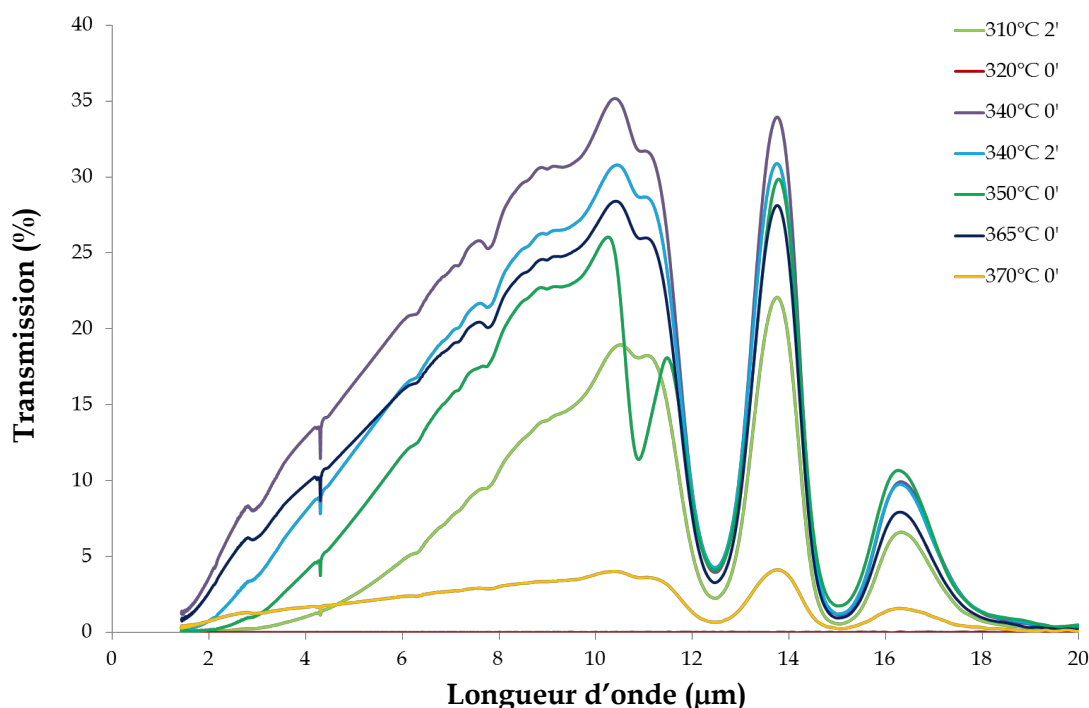


Figure 2.26 : Transmission des massifs obtenus par frittage de poudre de composition $80\text{GeSe}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{Se}_3$ ($P = 50 \text{ MPa}$).

Premièrement, on peut noter la faible transmission des échantillons qui se dégrade de manière significative vers les courtes longueurs d'ondes. L'allure des courbes reflète ainsi une importante diffusion du faisceau incident. Ce résultat indique la présence de discontinuités telles que des interfaces, des joints de grains, des pores ou encore des agglomérats dans le solide. Cette conclusion est en accord avec les observations faites grâce à la microscopie électronique à balayage qui a pointé la présence de discontinuités dans le volume du solide.

Deuxièmement, on observe que l'intensité de la transmission diffère d'un échantillon à l'autre et augmente de 0 jusqu'à 35% environ. Cependant, aucun lien n'a pas pu être établi entre l'évolution de la température de frittage et la transmission des échantillons.

De plus, plusieurs bandes d'absorption altèrent la transmission des échantillons. Celles-ci sont réunies dans le tableau 2.8 qui met en évidence la présence dans les échantillons des traces d'oxygène et d'hydrogène. De la même manière que dans les cas des échantillons GeSe_4 et GASIR1®, la contamination des échantillons a pu avoir lieu lors du transfert de la poudre de la boîte à gants vers la presse de frittage.

Tableau 2.8 : Bandes d'absorption : longueurs d'ondes et impuretés correspondantes.

Longueur d'onde (μm)	2,78	4,3	7,8	10,7	12,5	15
Liaison chimique/molécule	O-H	Se-H	Se-H	Se-O	Ge-O	Se-O/Ge-O

Finalement, il est important de souligner que malgré la faible transmission maximale, la fenêtre de transparence des échantillons frittés couvre la totalité du domaine de transmission [1 - 16 μm] du verre 80GeSe₂-20Ga₂Se₃ synthétisé par fusion-trempe.

2.5 Conclusion

L'objectif du travail présenté dans ce chapitre était de fritter la poudre préalablement obtenue par mécanosynthèse, afin de produire des verres massifs. Quelques facteurs comme l'aspect visuel, la densification, la transmission ou encore la structure microscopique des échantillons obtenus, ont été utilisés pour juger l'efficacité du frittage.

Pour commencer, la composition GeSe₄ a été frittée sur une presse à chaud. Le rôle de la pression n'a pas été étudié puisque celle-ci est restée constante pour toutes les expériences. Le fait d'augmenter la température de $T_g + 185^\circ\text{C}$ jusqu'à $T_g + 235^\circ\text{C}$ a permis d'améliorer la densification ainsi que la transmission des échantillons. Le rôle de la durée du palier n'a pas été identifié, cependant un palier trop long, de 4 heures, semble avoir des effets néfastes sur la transmission de l'échantillon. Compte tenu de la faible transmission optique des échantillons massifs, due probablement aux phénomènes de diffusion, tous les paramètres cités précédemment doivent encore être ajustés. Cependant, puisque la technique HUP nécessite de longs paliers de frittage, qui par ailleurs augmentent les risques de cristallisation et de pollution de la matière, il serait intéressant de tester le frittage du composé GeSe₄ avec la technique SPS. Cela impliquerait une nouvelle étude des paramètres de frittage.

Le frittage du verre GASIR1® sur une installation SPS, a permis de prendre en main l'équipement et de confirmer la possibilité d'obtenir un verre massif, avec de bonnes propriétés optiques, par mécanosynthèse et frittage flash. Ainsi, le frittage de la poudre de composition Ge₂₂As₂₀Se₅₈ a permis de mettre en évidence l'importance notamment de la pression, qui a dû être augmentée jusqu'à 200 MPa. Concernant la température, les essais de frittage réalisés dans la gamme $T_g + 35^\circ\text{C}$ et $T_g + 50^\circ\text{C}$ ont été les plus efficaces. Par ailleurs, les diverses expériences ont été réalisées avec des paliers très courts (entre 0 et 2 minutes) ce qui permet de réduire considérablement le temps de la synthèse.

La poudre de composition 80GeSe₂-20Ga₂Se₃ a également été frittée en utilisant la technique du Spark Plasma Sintering. Du fait de la faible stabilité de ce verre ($\Delta T = 79^\circ\text{C}$) les températures entre $T_g - 60^\circ\text{C}$ et la T_g ont été testées en premier. Compte tenu de la transmission optique des échantillons obtenus, fortement affectée par les discontinuités

présentes dans les solides, il est important de tester des températures de frittage plus élevées.

Finalement, les diverses expériences décrites dans ce chapitre ont permis d'obtenir des matériaux massifs, présentant une densité et des propriétés optiques convaincantes. Cependant, il demeure important d'optimiser les divers paramètres de frittage afin d'améliorer certains résultats. Il faut notamment ajuster la température et la pression de frittage. Egalement, l'allure des traitements doit être étudiée. En effet, la vitesse de chauffe, la durée du palier, l'utilité d'un palier de relaxation sont autant de paramètres à étudier.

Un autre paramètre à prendre en considération est la protection utilisée dans le moule. Celle-ci doit être inerte chimiquement face à l'échantillon fritté et ne doit coller, ni au moule ni à l'échantillon, afin de faciliter le démoulage. Parmi les matériaux utilisés durant les diverses expériences, nitrure de bore, Papyex®, gel de silice, tantale, seul ce dernier a été suffisamment efficace.

Par ailleurs, les courbes de transmission des trois échantillons frittés ont mis en évidence la présence de bandes d'absorption, dues notamment à de l'oxygène ou encore de l'hydrogène. Ces impuretés peuvent provenir des éléments de départ, de l'étape de broyage ou encore de l'étape de frittage. Cependant, les éléments constituant les composés étudiés ont été stockés et broyés sous atmosphère contrôlée d'argon. Par contre, afin de réaliser le frittage il a fallu sortir la poudre de la boîte à gants et ainsi la mettre en contact de l'air. La forte surface spécifique des poudres obtenues par mécanosynthèse engendre une oxydation surfacique rapide. Par conséquent, il faudrait prévoir une installation qui permettrait de réaliser les deux étapes sous atmosphère inerte. Ce type d'installation, d'ores et déjà disponible sur le marché (environ 350 K€), devrait résoudre une majeure partie des problèmes liés aux pertes de transmission.

Une fois les paramètres de frittage optimisés et les verres massifs obtenus avec de bonnes propriétés optiques et mécaniques, il serait intéressant d'étudier la synthèse des vitrocéramiques durant le frittage. En effet, les premières études réalisées par M. Hubert *et al.* ont montré qu'un frittage prolongé favoriserait la formation de particules cristallines dans la matrice vitreuse.²¹ Selon ces études, un frittage d'une dizaine de minutes remplacerait un recuit d'une dizaine d'heures dans un four ventilé utilisé habituellement pour la fabrication de vitrocéramiques.

2.6 Bibliographie

1. Rahaman, M. N. *Ceramic Processing and Sintering*; CRC Press (USA), **1995**.
2. German, R. M. Thermodynamics of sintering. In *Sintering of advanced materials. Fundamentals and processes*; Fang, Z. Z., Ed.; Woodhead Publishing Ltd.: Oxford, Cambridge, Philadelphia, New Delhi, **2010**, 3–32.
3. Rahaman, M. N. Kinetics and mechanisms of densification. In *Sintering of advanced materials. Fundamentals and processes*; Fang, Z. Z., Ed.; Woodhead Publishing Ltd.: Oxford, Cambridge, Philadelphia, New Delhi, **2010**, 33–64.
4. Tokita, M. Mechanism of spark plasma sintering and its application to ceramics. *Nyu Seramikkusu* **1997**, 10, 43–53.
5. Bloxam, A. G. Improved Manufacture of Electric Incandescence Lamp Filaments from Tungsten or Molybdenum or an Alloy Thereof. 27,002, **1906**.
6. Grasso, S.; Sakka, Y.; Maizza, G. Electric current activated/assisted sintering (ECAS): a review of patents 1906–2008. *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2009**, 10, 053001 (1–24).
7. Delaizir, G.; Gueguen, Y.; Hubert, M.; Zhang, X.-H.; Monnier, J.; Godart, C.; Calvez, L. Investigation of the Mechanisms Involved in the Sintering of Chalcogenide Glasses and the Preparation of Glass-Ceramics by SPS **2012**, 2211–2217.
8. Kenfaui, D.; Bonnefont, G.; Chateigner, D.; Fantozzi, G.; Gomina, M.; Guillaume Noudem, J. Ca₃Co₄O₉ ceramics consolidated by SPS process: Optimisation of mechanical and thermoelectric properties. *Mater. Res. Bull.* **2010**, 45, 1240–1249.
9. Liu, G.; Chen, K.; Zhhou, H.; Guo, J.; Pereira, C.; Ferreira, J. M. F. Low-temperature preparation of in situ toughened Yb α -SiAlON ceramics by spark plasma sintering (SPS) with addition of combustion synthesized seed crystals. *Mater. Sci. Eng. A. Struct. Mater.* **2005**, 402, 242–249.
10. Teber, A.; Schoenstein, F.; Tetard, F.; Abdellaoui, M.; Jouini, N. Effect of SPS process sintering on the microstructure and mechanical properties of nanocrystalline TiC for tools application. *Int. J. Refract. Metals Hard Mater.* **2012**, 30, 64–70.
11. Xu, C. Y. Synthesis of Al-Mn-Ce alloy by the spark plasma sintering. *Mater. Charact.* **2005**, 54, 394 – 398.
12. Chen, H.; Tao, K.; Yang, B.; Zhang, J. Nanostructured Al-Zn-Mg-Cu alloy synthesized by cryomilling and spark plasma sintering. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* **2009**, 19, 1110–1115.
13. Gu, Y. W.; Khor, K. A.; Cheang, P. Bone-like apatite layer formation on hydroxyapatite prepared by spark plasma sintering (SPS). *Biomaterials* **2004**, 25, 4127–4134.

14. Guin, J.-P.; Rouxel, T.; Sangletbœuf, J.-C.; Melscoët, I.; Lucas, J. Hardness, Toughness, and Scratchability of Germanium-Selenium Chalcogenide Glasses. *J. Am. Ceram. Soc.* **2002**, *85*, 1545–1552.
15. Sugai, S. Stochastic random network model in Ge and Si chalcogenide glasses. *Phys. Rev. B* **1987**, *35*, 1345–1361.
16. Machado, K. D.; De Lima, J. C.; Campos, C. E. M.; Gasperini, A. A. M.; De Souza, S. M.; Maurmann, C. E.; Grandi, T. A.; Pizani, P. S. Reverse Monte Carlo simulations and Raman scattering of an amorphous GeSe₄ alloy produced by mechanical alloying. *Solid State Commun.* **2005**, *133*, 411–416.
17. Gjersing, E. L.; Sen, S. Structure , Connectivity , and Configurational Entropy of GexSe100-x Glasses: Results from Se MAS NMR Spectroscopy. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 8601–8608.
18. Kohara, S.; Goldbach, A.; Koura, N.; Saboungi, M.-L.; Curtiss, L. A. Vibrational frequencies of small selenium molecules. *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *287*, 282–288.
19. Bertrand, A.; Carreaud, J.; Delaizir, G.; Duclère, J.-R.; Colas, M.; Cornette, J.; Vandenhende, M.; Couderc, V.; Thomas, P. A Comprehensive Study of the Carbon Contamination in Tellurite Glasses and Glass-Ceramics Sintered by Spark Plasma Sintering (SPS). *J. Am. Ceram. Soc.* **2014**, *97*, 163–172.
20. <http://www.rsc.org/periodic-table>
21. Hubert, M.; Delaizir, G.; Monnier, J.; Godart, C.; Ma, H.; Zhang, X.-H.; Calvez, L. An innovative approach to develop highly performant chalcogenide glasses and glass-ceramics transparent in the infrared range. *Opt. Express* **2011**, *19*, 23513–23522.

Chapitre 3 : Vitrocéramiques de chalcogénures

3.1	<i>Introduction</i>	107
3.1.1	Définition et historique	107
3.1.2	Céramisation	108
3.1.3	Choix de la composition	111
3.2	<i>Synthèse des vitrocéramiques de chalcogénures</i>	112
3.3	<i>Analyse structurale</i>	114
3.3.1	Transmission optique des vitrocéramiques	114
3.3.2	Microscopie électronique à balayage	116
3.3.3	Diffraction des rayons X	117
3.3.4	Spectroscopie d'annihilation de positron	118
3.4	<i>Etude des propriétés mécaniques</i>	121
3.4.1	Mesure in situ du module d'Young	121
3.4.2	Analyse des propriétés mécaniques par nanoindentation	127
3.5	<i>Conclusion</i>	131
3.6	<i>Bibliographie</i>	133

3.1 Introduction

3.1.1 Définition et historique

Les vitrocéramiques sont définies comme étant des matériaux composites constitués de cristaux repartis dans une matrice vitreuse. La combinaison de phases cristalline et amorphe confère à ces matériaux des propriétés uniques et ajustables. Découvertes dans les années 1950 par S. D. Stookey sur l'exemple des verres aluminosilicates,^{1,2} les vitrocéramiques correspondantes ont très vite été commercialisées sous le nom Corningware[®].³ Depuis, un grand nombre de vitrocéramiques a été développé pour des applications très diverses. Elles sont retrouvées dans les plaques de cuisson, la chirurgie dentaire, les télescopes et les miroirs, les lasers, les biocéramiques et bien d'autres applications.

Les vitrocéramiques de chalcogénures représentent un sujet de recherche de plus en plus populaire. Elles sont pressenties comme des matériaux plus efficaces pour des applications dans l'optique active et passive, du visible jusqu'au moyen infrarouge. En 1973, Mecholsky a obtenu pour la première fois des vitrocéramiques transparentes entre 8 et 12 μm , en travaillant sur la composition $\text{PbSeGe}_{1,5}\text{As}_{0,5}\text{Se}_3$.^{4,5} Le traitement thermique du verre a conduit à une cristallisation de 60% de PbSe , PbSe_2 et GeSe_2 d'une taille d'environ 0,5 μm . Le module de rupture avait doublé et la dureté augmenté de 30%. Plus tard, Cheng a travaillé sur le système As-Ge-Se-Sn avec divers agents nucléants (ZrSe_2 , $\text{ZrSe}_2 + \text{SnSe}$).^{6,7} Il a réussi à obtenir des vitrocéramiques contenant des cristaux de taille moyenne de 1 μm et avec une transparence modérée dans le domaine infrarouge. La formation des cristaux de ZrSe_2 a contribué au renforcement des propriétés mécaniques comme la ténacité qui est la résistance à la propagation des fissures.

Durant les dernières décennies, de nombreux travaux ont été entrepris sur l'étude thermodynamique de la cristallisation des verres de chalcogénures. La majorité de ces recherches ont mis en évidence la difficulté de réaliser une cristallisation contrôlée de ces verres. Il demeurerait difficile de générer des cristaux d'une taille inférieure au micron, repartis de manière homogène dans la matrice vitreuse.⁸⁻¹⁰ Les deux méthodes de production des vitrocéramiques, nucléation homogène et nucléation hétérogène avec ajout d'agents nucléants, n'ont pas permis d'obtenir des vitrocéramiques ayant une bonne transmission dans l'IR.

Plus récemment, l'étude du système Ga-Ge-Sb-Se, réalisée par Ma *et al.*, a pointé la nécessité d'avoir un verre stable face à la cristallisation afin d'obtenir des vitrocéramiques transparentes.¹¹ Une seule étape, combinant la nucléation et la croissance des cristaux, réalisée légèrement au-dessus de la T_g (environ $T_g + 30^\circ\text{C}$) permet de synthétiser des vitrocéramiques avec une faible proportion de cristaux et une transparence dans le domaine 2 - 15 μm . Une température de recuit plus importante conduit à une croissance rapide des cristaux ce qui réduit la transparence du matériau final.

Néanmoins, la principale problématique des vitrocéramiques présentées antérieurement est la difficulté de les reproduire. Les premières vitrocéramiques reproductibles, transparentes jusqu'à 11,5 μm , ont été fabriquées en 2004 par Zhang *et al.*¹² Elles ont été synthétisées à partir de diverses compositions du système pseudo-ternaire $\text{GeS}_2\text{-Sb}_2\text{S}_3\text{-CsCl}$. La présence de liaisons covalentes et ioniques dans ce système constitué de chalcogènes et d'halogènes est propice à une compétition qui évite une cristallisation trop rapide et incontrôlable. Le traitement thermique de ces verres a permis de générer des microcristaux constitués d'halogénures d'alcalin ce qui a contribué à l'amélioration des propriétés mécaniques et notamment la ténacité.¹³

Tous les travaux cités précédemment ont souligné l'amélioration des propriétés mécaniques tels que la dureté, la ténacité ou encore la dilatation thermique des verres de chalcogénures après avoir été soumis à un traitement thermique. La combinaison de la transparence dans l'infrarouge et de bonnes propriétés mécaniques permettrait aux verres de chalcogénures de remplacer les matériaux actuellement utilisés pour la fabrication d'optiques des caméras thermiques. Cependant, la difficulté de maîtriser le traitement thermique qui permettrait d'obtenir, de manière reproductible, des vitrocéramiques avec de bonnes propriétés optiques et mécaniques a été mise en évidence. Il est ainsi extrêmement important de contrôler les deux étapes de synthèse des vitrocéramiques, la nucléation et la croissance cristalline, décrites ci-dessous.

3.1.2 Céramisation

L'obtention de vitrocéramiques implique la nucléation et la croissance de cristaux dans la matrice vitreuse. La nucléation dans un verre est stimulée par la diminution de l'enthalpie libre du système (ΔG) qui passe d'un état instable de liquide surfondu à un état cristallin, thermodynamiquement stable. Le processus de nucléation correspond à l'agrégation d'atomes qui se stabilisent sous forme de germes, également appelés nucléi.

L'enthalpie libre nécessaire à la formation d'un nucléus de rayon r est définie par l'équation de Turnbull¹⁴ :

$$\Delta G = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \sigma$$

avec ΔG_v le changement d'énergie libre par unité de volume et σ l'énergie d'interface par unité de volume. Le premier terme de l'équation est négatif puisqu'il correspond au gain d'énergie lié à l'augmentation du volume du nucléus. Le deuxième terme représente la perte d'énergie liée aux tensions de surface (σ) de la nouvelle interface, il est donc positif. Cette compensation des deux termes se traduit par le fait que le nucléus ne peut pas être créé tant qu'il n'a pas atteint un rayon critique r_c , comme présenté sur la figure 3.1. Sur cette figure ΔG_t correspond à la variation de l'énergie totale et ΔG_c représente la valeur critique d'énergie libre nécessaire à la formation d'un nucléus.

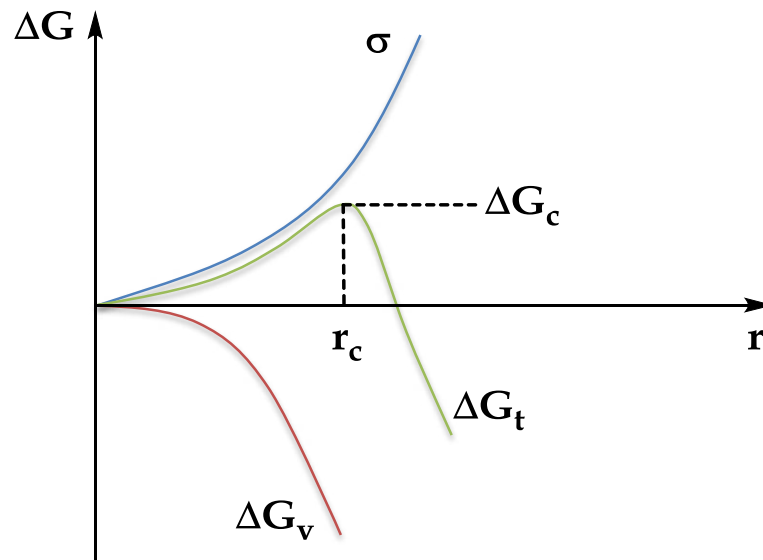


Figure 3.1 : Energie libre d'une particule en fonction de son rayon.

Deux types de nucléation peuvent être distingués : homogène et hétérogène. La nucléation homogène correspond à un événement stochastique. La probabilité de formation d'un germe cristallin est identique dans tout élément de volume ou de surface. Cette formation spontanée survient lors de fluctuations de densité, de composition ou d'entropie et de toutes les activités thermiques. La nucléation hétérogène est favorisée par la présence de discontinuités dans la structure du verre telles que la surface, les inclusions, les interfaces, les bulles ou encore les impuretés. Elle peut avoir lieu en surface ou en volume. Il est à noter que toute nucléation en surface est hétérogène. La nucléation hétérogène peut également être provoquée volontairement par addition de particules de petite taille au sein de la

matrice vitreuse durant la synthèse du verre. Ces particules, appelées agents nucléants, sont réparties de manière homogène dans le verre et favorisent la nucléation à leur surface. Ce procédé est couramment utilisé pour la fabrication de vitrocéramiques d'oxydes telles que Corningware® ou Zerodur®. Les agents nucléants les plus utilisés sont les cristaux de TiO_2 , ZrO_2 , SnO_2 ou encore des particules métalliques.

La croissance cristalline peut avoir lieu uniquement si des nucléi se sont formés. Les deux phénomènes de nucléation et croissance peuvent être schématisés en fonction de la température de recuit (Figure 3.2).

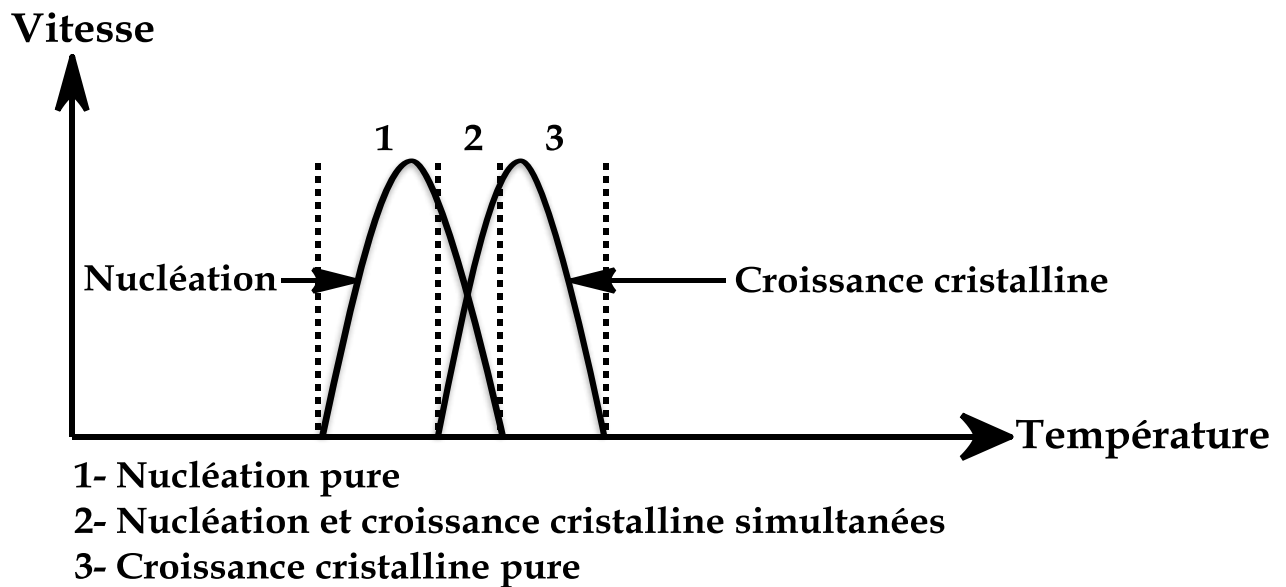


Figure 3.2 : Evolution de la vitesse de nucléation et de croissance en fonction de la température.

Sur cette figure, la zone 1 correspond à un état métastable où seule la nucléation est possible. La zone 2 est un état instable, la nucléation et la croissance cristalline se produisent simultanément. La zone 3 est également un état métastable. Seule la croissance cristalline peut se produire et elle est alors impossible s'il n'y a pas eu de nucléation.

Afin d'améliorer les propriétés mécaniques des vitrocéramiques il faut générer un grand nombre de cristaux distribués de manière homogène dans le volume du verre. Cependant, ces cristaux doivent être de petite taille afin de limiter les pertes optiques par diffusion Rayleigh. Pour satisfaire ces deux exigences, le domaine de nucléation et celui de croissance doivent être bien séparés, autrement dit, la zone 2 doit être la plus petite possible. Cela permet de contrôler le taux de cristallisation *via* la nucléation et la taille des cristaux grâce à la croissance. Trois techniques de production de vitrocéramiques sont connues : la céramisation à un palier, la céramisation à deux paliers et la rampe de température.

La céramisation à un palier suppose l'emploi d'une température de recuit située dans la zone 2. Ainsi la nucléation et la croissance se produisent simultanément. Cependant, la température doit être optimisée pour favoriser une nucléation importante et une croissance lente.

La céramisation à deux paliers prévoit un premier palier effectué à une température située dans la zone 1 afin de générer une grande quantité de nucléi dans la matrice vitreuse. Un deuxième palier est ensuite effectué à une température située dans la zone 3 permettant à tous les cristaux de grandir à la même vitesse. Ce processus permet la cristallisation de particules de taille homogène.

Finalement, la rampe de température consiste à chauffer lentement un échantillon, typiquement à 1°C/min, dans une gamme de température comprise entre sa température de transition vitreuse et sa température de cristallisation. Cette technique permet de s'affranchir de la détermination, parfois délicate, des températures de nucléation et de croissance cristalline, mais reste peu reproductible.

3.1.3 Choix de la composition

Les travaux présentés dans ce chapitre ont porté sur le verre 80GeSe₂-20Ga₂Se₃. L'intérêt de cette composition pour l'étude de formation de vitrocéramiques a déjà été explicité dans le *Chapitre 1 (1.3.1 Contexte)*. Son instabilité face à la cristallisation ($\Delta T = 79^\circ\text{C}$) en fait un candidat potentiel à la céramisation. Par ailleurs, les vitrocéramiques correspondantes ont été largement étudiées, notamment par M. Rozé mais également par M. Hubert qui a démontré la possibilité de les synthétiser par mécanosynthèse et frittage flash.¹⁵⁻¹⁸ Néanmoins, des incertitudes concernant la nature des phases cristallines générées dans la matrice vitreuse persistent, notamment puisque celles-ci peuvent évoluer au cours du traitement thermique. Egalement, le lien entre les propriétés mécaniques de ces phases cristallines et celles des vitrocéramiques n'a pas été élucidé. Pourtant, ces connaissances permettraient de produire des matériaux « à la commande », en choisissant la composition du verre en fonction des phases cristallines qui peuvent être générées dans celui-ci et des propriétés mécaniques que ces phases peuvent apporter au verre.

Plusieurs objectifs ont ainsi été définis dans le cadre de ce chapitre. Tout d'abord, il s'agit d'étudier l'évolution de la structure du verre en fonction du temps de recuit afin de comprendre et maîtriser les phénomènes de nucléation et croissance dans le système

$80\text{GeSe}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{Se}_3$. Par ailleurs, cela permettrait d'aboutir à l'identification des phases cristallines générées par le traitement thermique. Egalement, le but d'étudier les propriétés mécaniques à la fois des vitrocéramiques et des phases cristallines a été fixé. Cela rendrait possible la détermination du lien entre les propriétés des cristaux et celles des vitrocéramiques.

3.2 Synthèse des vitrocéramiques de chalcogénures

Le verre de base, recuit pour obtenir les vitrocéramiques présentées et étudiées dans ce chapitre, a été synthétisé par voie classique de fusion-trempe décrite brièvement dans *l'Introduction générale*.

Les trois éléments Ge, Ga et Se ont été placés dans un tube en silice (diamètre intérieur de 9 mm) en quantités stœchiométriques. Par la suite, ce tube a été connecté à un piège en silice placé dans un vase Dewar rempli d'azote liquide. Le piège sert à condenser les éventuels produits volatils et à améliorer le vide qui est assuré dans l'ensemble du système par une pompe (environ 10^{-4} mbar) (Figure 3.3).

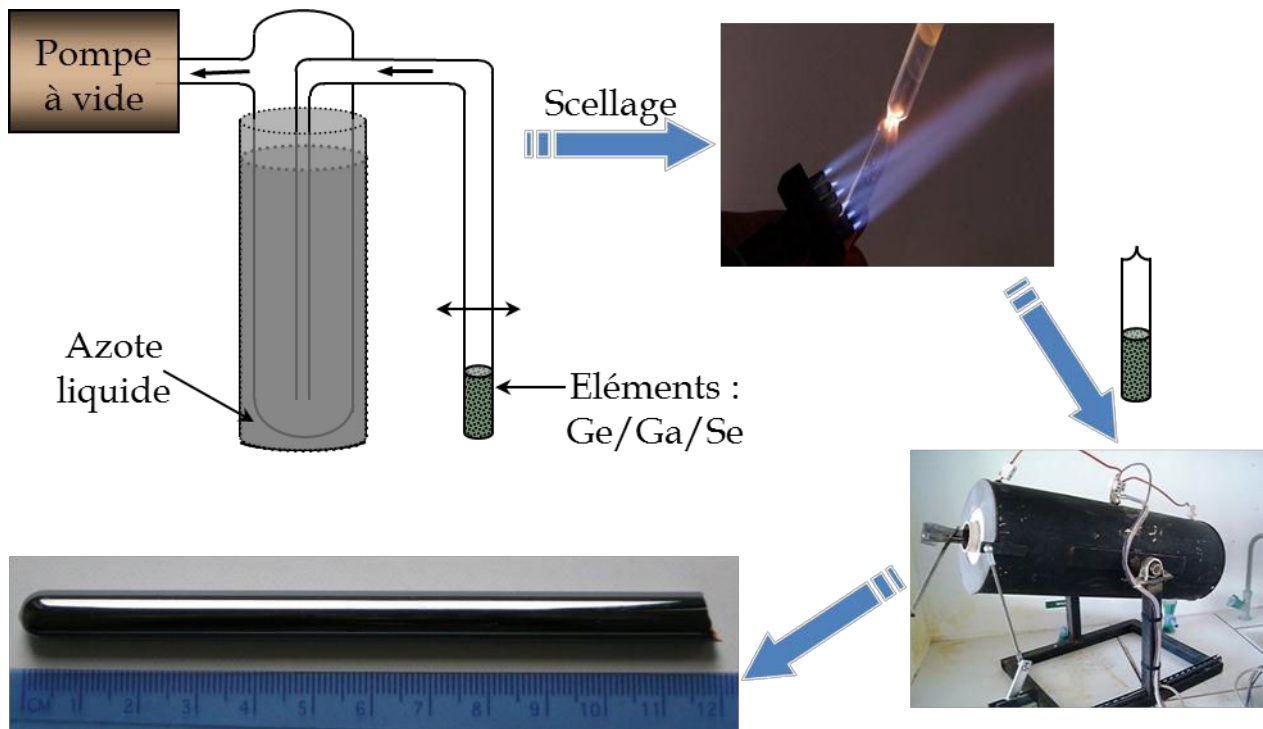


Figure 3.3 : Les étapes de la synthèse classique par fusion-trempe des verres de chalcogénures.

L'élimination d'éventuelles impuretés commence par des précautions à prendre avec le tube en silice ou encore avec les éléments de départ. Le tube utilisé pour la première fois est préalablement nettoyé à l'acide fluorhydrique pour éliminer les poussières de silice apparues lors de sa fabrication. Si le tube est réutilisé après un scellage, le lavage se fait à

l'eau régale ($1/3\text{HNO}_3$ 68% + $2/3\text{HCl}$ 35%) afin d'éliminer les traces des produits chimiques utilisés précédemment. Il est ensuite rincé à l'eau de robinet, puis à l'eau distillée et finalement séché sous vide. Concernant les réactifs, ils sont choisis de façon à avoir la surface spécifique la plus petite possible. Ceci permet d'avoir une quantité d'oxydes formés en surface la plus petite par rapport à la masse du produit utilisée.

Après la stabilisation du vide, le tube a été scellé au chalumeau pour obtenir une ampoule fermée contenant sous vide tous les réactifs. Un grillage a ensuite été enroulé autour de l'ampoule dans le but de protéger le four d'une possible explosion du verre.

La synthèse a été faite dans un four basculant qui assure l'homogénéisation du mélange réactionnel. Celui-ci a été chauffé avec une vitesse de $2^\circ\text{C}/\text{min}$, de la température ambiante jusqu'à 880°C . Le bain fondu a ensuite été maintenu une douzaine d'heures à cette température. Afin d'obtenir un matériau vitreux et d'éviter donc la cristallisation, un refroidissement brutal est nécessaire. Celui-ci a été assuré par la trempe du verre dans l'eau à température ambiante.

Dans le but de réduire les contraintes engendrées dans le verre lors de la trempe, il a aussitôt été placé dans un four préalablement chauffé à 350°C ($T_g - 20^\circ\text{C}$). Après 5 heures de recuit le verre a été refroidi lentement jusqu'à température ambiante, puis sorti du tube de silice. L'intégralité des traitements thermiques réalisés lors de la synthèse du verre est schématisée sur la figure ci-dessous.

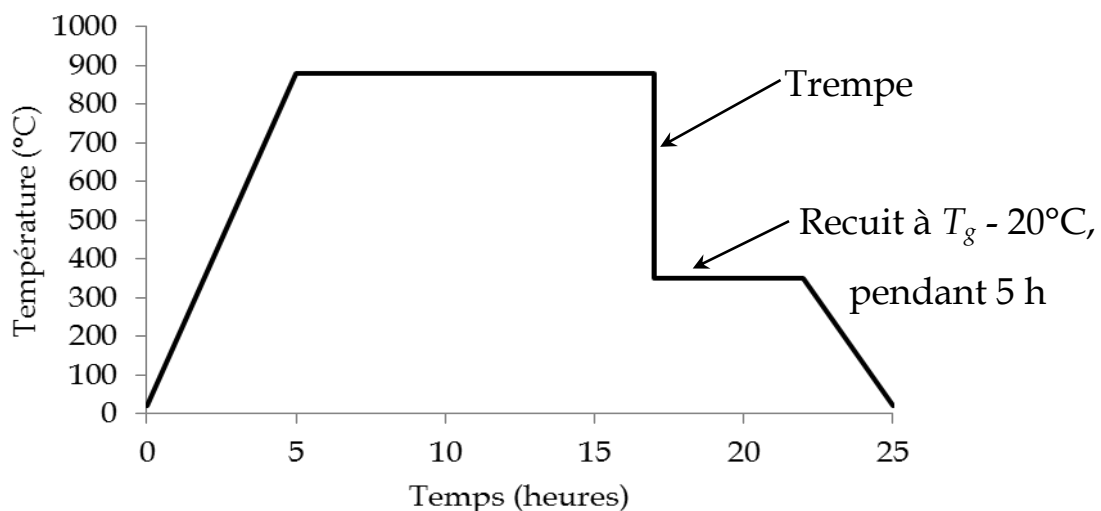


Figure 3.4 : Traitement thermique réalisé durant la synthèse du verre $80\text{Ga}_2\text{Se}_3\text{-}20\text{GeSe}_2$.

Le verre obtenu sous forme d'un cylindre, a été découpé avec une scie à fil diamanté, pour former des disques d'épaisseur de 2 mm qui ont été ensuite polis. Afin d'obtenir les vitrocéramiques, les disques de verre ont été soumis à un traitement thermique dans un

four de recuit ventilé qui assure une température homogène dans son enceinte. Les disques de verre ont ainsi été recuits pendant 10, 25 et 50 heures à une température de 380°C ($T_g + 10^{\circ}\text{C}$). Cette température a été choisie sur la base d'études précédentes pour favoriser simultanément la nucléation et la croissance des cristaux. Il s'agit donc d'une nucléation homogène à un palier, réalisée sans ajout d'agents nucléants.



Figure 3.5 : Vitrocéramiques du verre $80\text{Ga}_2\text{Se}_3\text{-}20\text{GeSe}_2$ présentées sous forme de disques de 9 mm de diamètre.

3.3 Analyse structurale

3.3.1 Transmission optique des vitrocéramiques

Dans le cadre de cette étude, une attention particulière a été portée aux propriétés mécaniques des vitrocéramiques. Par conséquent, la synthèse du verre n'a pas comporté d'étapes spécifiques de purification (distillation ...) ayant pour but de réduire les bandes d'absorption encore présentes. Sur la figure 3.6 sont présentées les transmissions optiques du verre de base et des trois vitrocéramiques synthétisées. L'épaisseur des échantillons est indiquée dans le tableau 3.1.

Tableau 3.1 : Epaisseur des échantillons.

Temps de recuit (heures)	0	10	25	50
Epaisseur (mm)	1,28	1,30	1,22	1,23

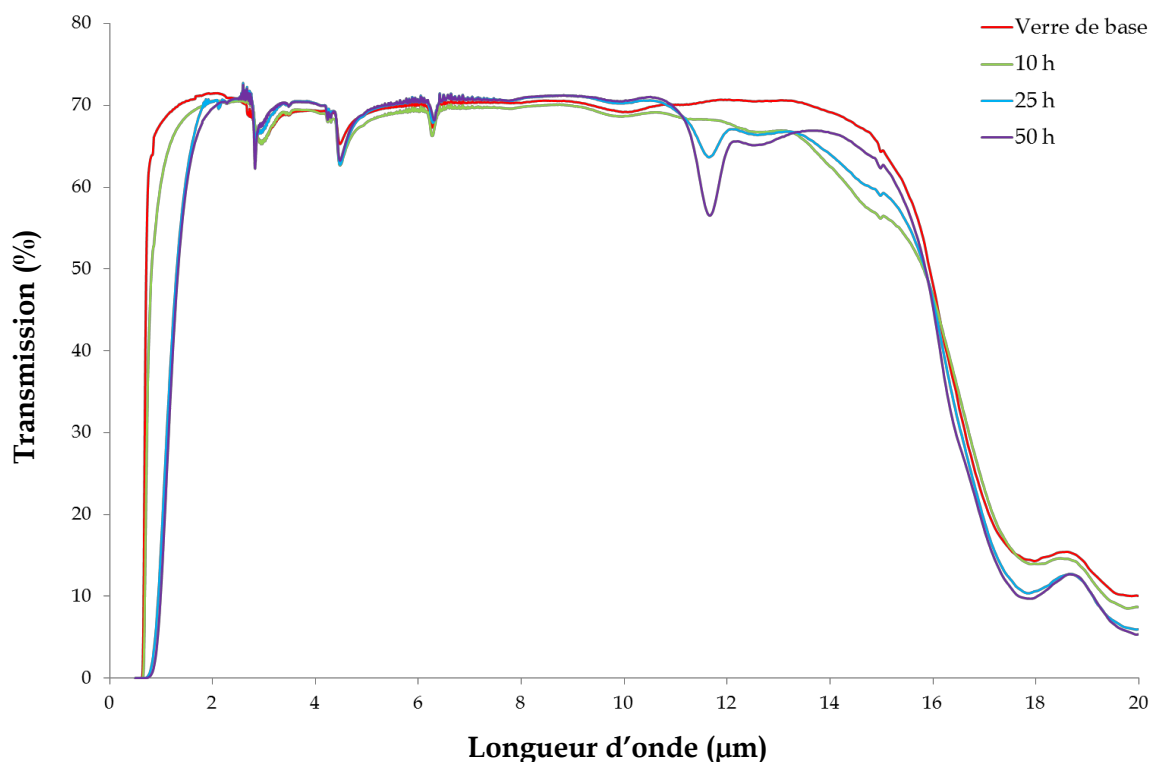


Figure 3.6 : Transmission optique du verre $80\text{GeSe}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{Se}_3$ et des vitrocéramiques correspondantes recuites pendant 10, 25 et 50 heures.

On remarque la présence de bandes d'absorption dues notamment à l'oxygène, l'hydrogène et l'eau (tableau 3.2).

Tableau 3.2 : Bandes d'absorption : longueurs d'ondes et impuretés correspondantes.

Longueur d'onde d'absorption (μm)	2,81	3,26	4,21	4,45	6,23	11,59
Liaison chimique/molécule	H ₂ O	Se-H	CO ₂	Se-H	H ₂ O	Ge-O

La bande due à la vibration de la liaison Ge-O apparaît après 25 heures de recuit et augmente par la suite de recuit. L'absence de cette bande dans la transmission du verre de base ou encore du verre recuit pendant seulement 10 heures indique qu'il s'agit très probablement d'une oxydation des échantillons en surface qui peut être éliminée par polissage.

Selon la figure 3.6 on observe que la transmission générale des vitrocéramiques n'est pas altérée par le traitement thermique. La variation du maximum de transmission est très faible et est due à la différence d'épaisseur entre les échantillons (tableau 3.2). Cependant, le zoom sur le début de transmission permet de mettre en évidence le décalage de ce dernier vers des longueurs d'onde plus grandes (Figure 3.7).

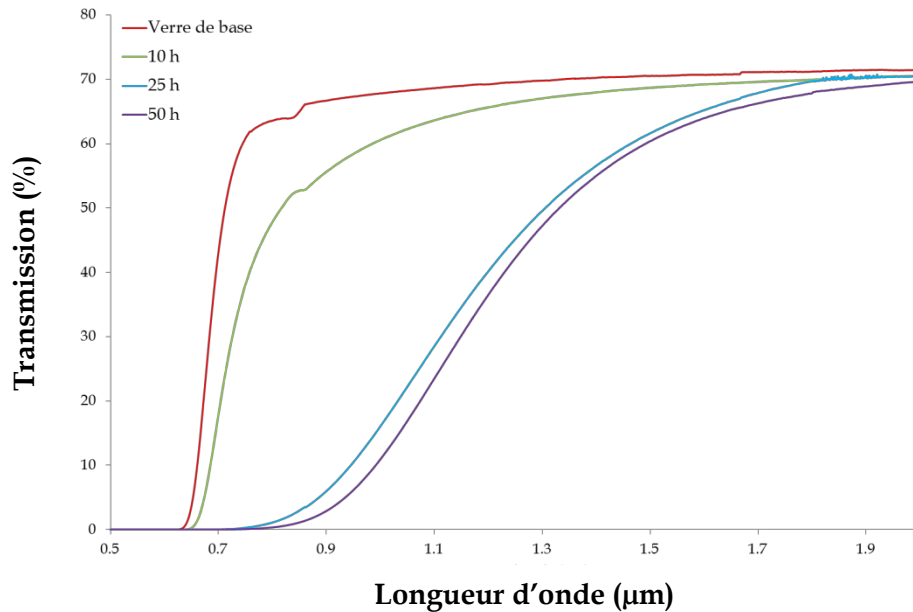


Figure 3.7 : Début de transmission du verre 80GeSe₂-20Ga₂Se₃ et des vitrocéramiques correspondantes recuites pendant 10, 25 et 50 heures.

Cette légère perte de transmission est due à la diffusion Rayleigh du rayonnement incident par les particules cristallines de petites tailles, formées dans la matrice vitreuse lors du recuit. Egalement, ce résultat indique l'apparition croissante de particules cristallines dans la matrice vitreuse ou encore l'augmentation de leur taille.

3.3.2 Microscopie électronique à balayage

Les clichés obtenus par microscopie électronique à balayage des trois vitrocéramiques recuites pendant 10, 25 et 50 heures sont présentés sur la figure 3.8. Après 10 heures de recuit, on remarque la présence de particules d'une centaine de nanomètres, réparties de manière homogène dans la matrice vitreuse. Le nombre de ces particules augmente avec le temps de recuit. Cependant, à cause d'une interface verre/cristal pas très nette, l'estimation du taux de cristallisation est compliquée. De plus, la morphologie des particules observées s'apparente à un regroupement de nano-cristaux, ce qui rend difficile la détermination exacte de leur taille.

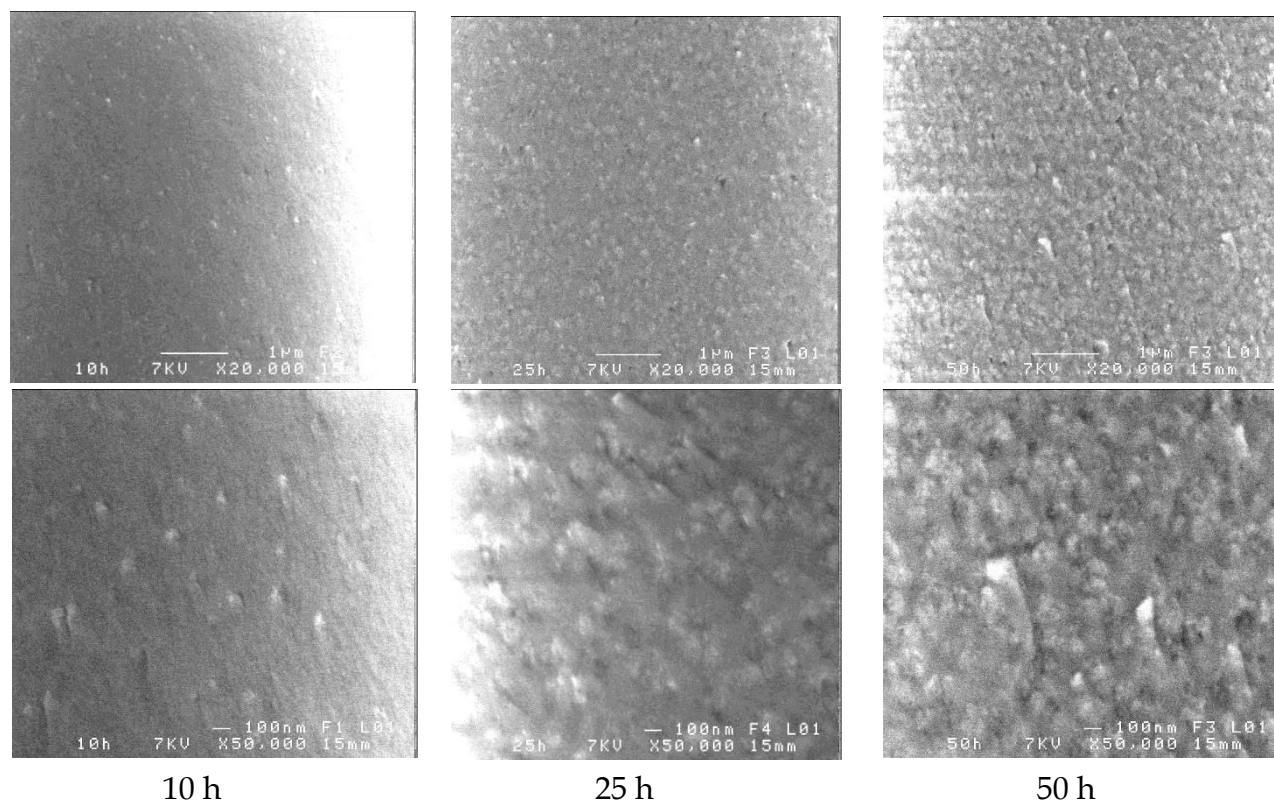


Figure 3.8 : Clichés MEB enregistrés sur les vitrocéramiques recuites pendant 10, 25 et 50 heures.

Ces observations confirment l'hypothèse émise précédemment concernant le décalage du début de transmission des vitrocéramiques vers des longueurs d'onde plus grandes. En effet, les particules cristallines présentent une taille nettement inférieure aux longueurs d'onde de transparence des vitrocéramiques et contribuent ainsi aux pertes par diffusion Rayleigh. Ces pertes sont relativement faibles et n'affectent pas le maximum de la transmission. On peut également faire un parallèle entre ces résultats et l'augmentation de la densité des vitrocéramiques avec le temps de recuit (tableau 3.3). En effet, la formation de particules cristallines conduit à la densification de la matière.

Tableau 3.3 : Evolution de la densité avec le temps de recuit.

Temps de recuit (heures)	0	10	25	50
Densité	4,340	4,385	4,452	4,475

3.3.3 Diffraction des rayons X

Afin d'identifier les cristaux générés par le traitement thermique, une analyse par diffraction des rayons X a été réalisée sur les trois vitrocéramiques (Figure 3.9). Le diffractogramme correspondant au verre recuit pendant 10 heures reste très similaire à celui d'une phase amorphe. A partir de 25 heures de recuit, 4 pics sont distingués à respectivement $14,2^\circ$, $28,3^\circ$, $47,4^\circ$ et $55,3^\circ$ (2θ). Leur intensité augmente légèrement lorsque le verre est recuit pendant 50 heures. Cependant, la FWHM de ces pics reste importante et

la ligne de base des diffractogrammes demeure typique d'une phase amorphe. Cela empêche une identification précise de la ou des phase(s) cristalline(s) formée(s) lors du traitement thermique. Une tentative d'identification de ces pics a tout de même été réalisée et a mis en évidence la cristallisation d'une seule phase, Ga_2Se_3 (fiche ICDD 01-76-2310 avec $a = b = 6,66 \text{ \AA}$, $c = 11,65 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 108,12^\circ$).

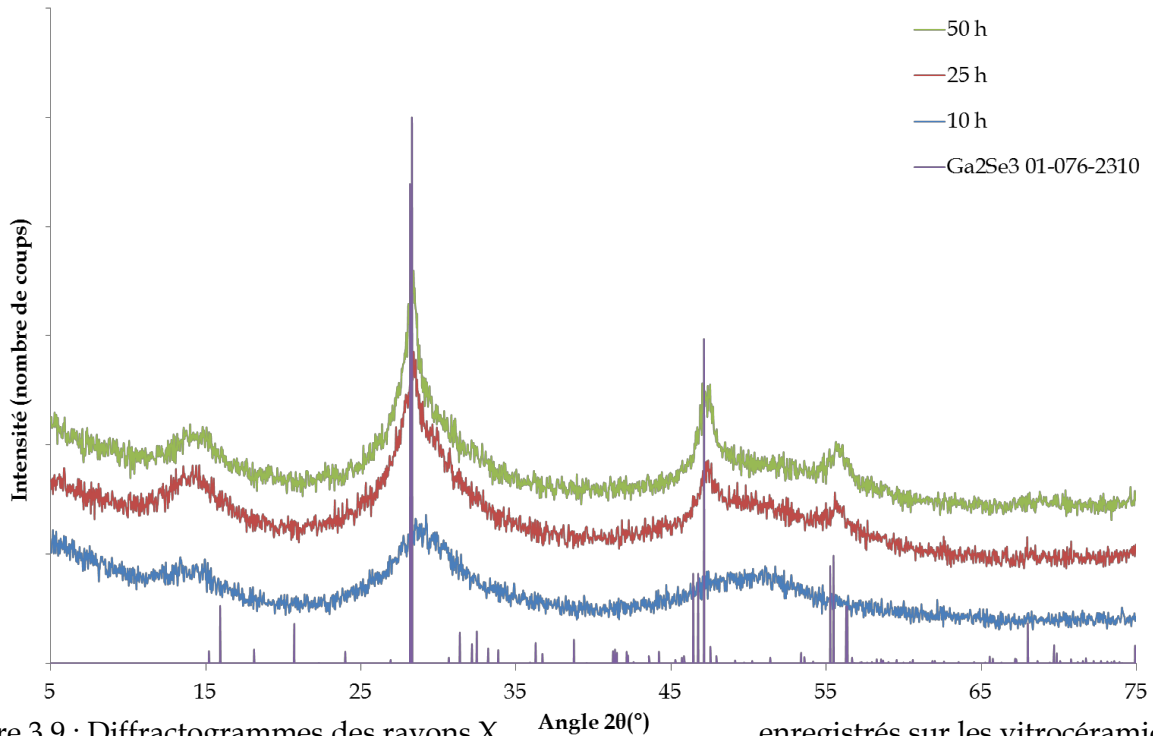


Figure 3.9 : Diffractogrammes des rayons X enregistrés sur les vitrocéramiques du verre $80\text{Ga}_2\text{Se}_3\text{-}20\text{GeSe}_2$ recuites pendant 10, 25 et 50 heures.

3.3.4 Spectroscopie d'annihilation de positron

Si l'environnement atomique peut être étudié par des méthodes telles que la spectroscopie Raman ou la RMN, il existe très peu de méthodes permettant d'étudier la distribution des défauts et des déficits atomiques, notamment à l'échelle sub-nanométrique. Une des rares techniques capable d'analyser des volumes vides de tailles aussi faibles est la spectroscopie d'annihilation de positron, également appelée PALS (de l'anglais Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy).¹⁹⁻²⁶

Méthode d'analyse non destructive, la spectroscopie PAL permet d'étudier les vides et les défauts dans les solides. Elle étudie la durée de vie d'un positron qui sera supprimé suite à son interaction avec un électron. En effet, le positron, également appelé antiélectron, est une particule chargée +1, avec le même spin (1/2) et la même masse ($9,109 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$) que l'électron. Lors de l'interaction du positron avec l'électron, des rayons gamma sont émis et peuvent être détectés. Par conséquent, la durée entre l'émission des positrons par une

source radioactive (^{22}Na dans le cas de nos enregistrements) et la détection des rayons gamma correspond à la durée de vie des positrons (Figure 3.10, 1 et 2).

Injectés dans un solide, les positrons interagissent avec les électrons de celui-ci. Dans le cas des matériaux conducteurs ou semi-conducteurs, possédant de nombreux électrons libres, les positrons sont annihilés rapidement. Néanmoins, s'ils rencontrent des vides, les positrons peuvent s'y loger et ainsi augmenter leur durée de vie (jusqu'à environ 1 ns).

Dans le cas d'isolants, les positrons réagissent avec les électrons du matériau pour former des positronium (Ps). Il s'agit de systèmes quasi-stables constitués d'un électron et d'un positron qui orbitent autour de leur centre de masse commun (Figure 3.10, 2). Les positroniums présentent une durée de vie caractéristique de 142 ns dans le vide et une durée plus courte dans le solide. Ils disparaissent suite à l'annihilation électron-positron accompagnée par l'émission des rayonnements gamma.

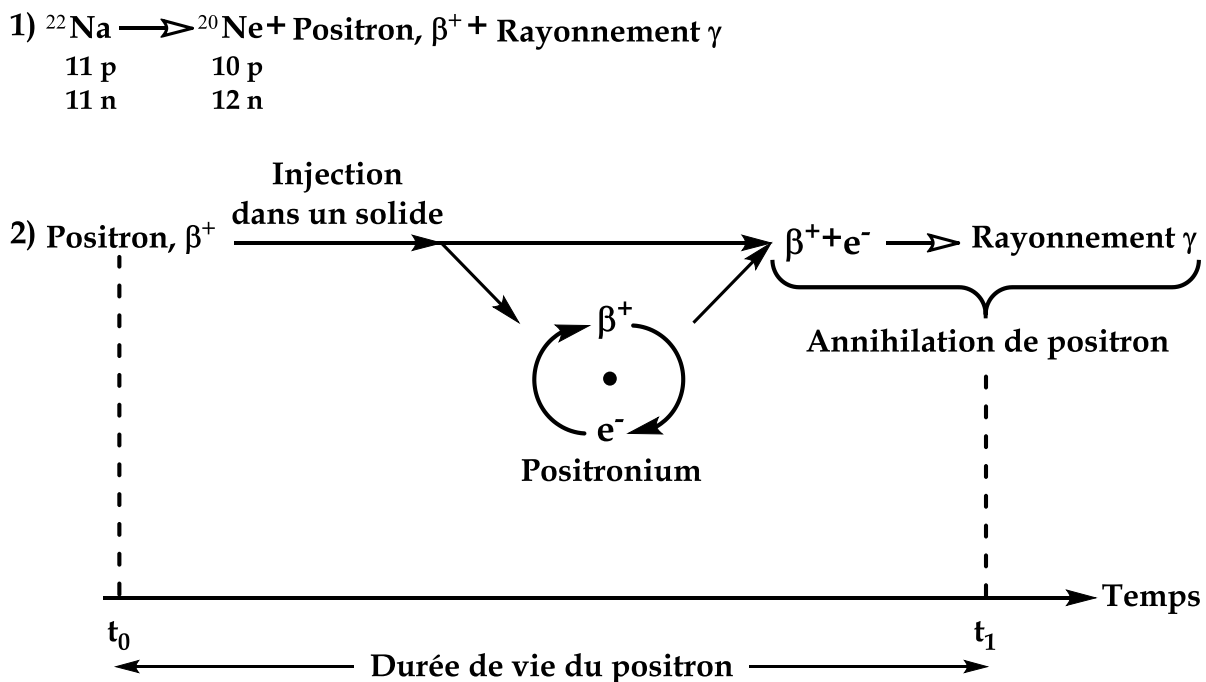


Figure 3.10 : 1) Création de positron par une source radioactive de ^{22}Na . 2) Interaction du positron avec les électrons du solide.

Cette technique est fréquemment utilisée pour identifier les défauts des cristaux (les dislocations, les lacunes, les agglomérats, etc)¹⁹⁻²¹, pour étudier l'évolution des volumes libres dans les polymères organiques (taille et nombre de pores)^{22,23}, pour analyser les alliages métalliques (fissures, bulles, etc)^{25,26}, les zéolites¹⁹⁻²¹ ou encore les gels²⁶. Moins couramment, cette technique est appliquée à l'étude de la structure des verres puisque dans les matériaux vitreux, l'état de positronium, qui permet de quantifier les volumes vides,

n'est pas observé (du moins en quantités suffisantes).¹⁹⁻²¹ Par conséquent, une analyse rigoureuse est uniquement possible en termes de durée de vie moyenne du positron, τ_{av} (« av » de l'anglais average qui signifie moyen).

Les pièges de positrons les plus efficaces dans les verres de chalcogénures sont les vides de taille inférieure au nanomètre, basés sur les angles solides dont la formation est due à la forte orientation de la liaison covalente. L'espace vide à l'intérieur de l'angle solide est dépourvu de liaison chimique et de charge. La charge négative qui attire le positron est localisée sur l'atome chalcogène qui est engagé dans une liaison covalente hétéropolaire.²⁷

Dans le cadre de ce travail, la spectroscopie PAL a été utilisée afin de révéler les changements induits par un traitement thermique dans la structure du verre et dans la distribution des volumes vides. Les manipulations et l'exploitation des résultats ont été réalisées par le Professeur O. Shpotyuk, à l'Institut de Physique, Université Jan Dlugosz, à Czesochowa, en Pologne, dans le cadre de projets DNIPRO et POLONIUM (financement Campus France).

Les spectres PAL ont été enregistrés avec une résolution de 230 ps, à une température de 22°C et une humidité relative de 35%. Deux échantillons identiques sous forme de disques ont été utilisés pour construire l'installation expérimentale de type sandwich, nécessaire pour les mesures d'annihilation de positron. Une série d'expériences indépendantes a été réalisée pour chaque échantillon, verre et vitrocéramiques. Les résultats obtenus sont en bon accord au sein de chaque série de mesures, compte tenu de l'incertitude expérimentale qui est de $\pm 0,005$ ns pour la durée de vie et $\pm 0,01$ u. a. pour l'intensité. Les spectres PAL ont été analysés en utilisant le programme LT 9.0²⁸ et les courbes respectives ont été ajustées en utilisant un modèle mathématique à deux états.^{19,29,30} Ce modèle emploie deux composantes, les durées de vie τ_1 et τ_2 et les intensités correspondantes I_1 et I_2 ($I_1 + I_2 = 1$). La composante τ_1 n'a pas de signification physique, l'analyse des résultats a ainsi été basée sur la seconde composante (τ_2, I_2). τ_2 est la durée de vie des positrons dans les volumes vides (pièges à positrons) et I_2 est par conséquent reliée au nombre de pièges. Les autres modes prévus par le modèle à deux états sont : la durée de vie moyenne du positron τ_{av} , la durée de vie du positron dans le solide sans défauts τ_b , la fréquence d'emprisonnement des positrons par les défauts k_d et la fraction de positrons piégés η .¹⁹ De plus, la différence $\tau_2 - \tau_b$ a été assignée à la taille des défauts (volumes vides emprisonnant les positrons), de même

que le ratio τ_2/τ_b a été affecté à la nature de ces défauts.^{29,31} Les résultats ainsi obtenus sont regroupés dans le tableau 3.4.

Tableau 3.4 : Résultats obtenus par la spectroscopie PAL.

Durée de recuit (heures)	τ_1 (ns)	I_1 (u. a.)	τ_2 (ns)	I_2 (u. a.)	τ_{av} (ns)	τ_b (ns)	k_d (ns) ⁻¹	$\tau_2 - \tau_b$ (ns)	τ_2/τ_b (-)	η (-)
0	0,214	0,69	0,439	0,31	0,283	0,253	0,74	0,19	1,73	0,16
10	0,218	0,71	0,453	0,29	0,287	0,257	0,70	0,20	1,76	0,15
25	0,216	0,65	0,426	0,35	0,288	0,260	0,79	0,17	1,64	0,17
50	0,209	0,65	0,416	0,35	0,281	0,252	0,83	0,16	1,65	0,17

Entre le verre de base et le verre recuit pendant 10 heures, τ_2 augmente et son intensité I_2 diminue. Cette augmentation de la durée de vie des positrons atteste de l'augmentation de la taille des volumes vides qui les piègent, $(\tau_2 - \tau_b)$. Comme la durée de vie augmente, la fréquence k_d d'emprisonnement des positrons diminue. Peu de changements significatifs sont remarqués concernant les durées de vie moyenne, τ_{av} et dans le solide sans défaut, τ_b . Lorsque le temps de recuit augmente jusqu'à 25 et 50 heures, l'intensité I_2 augmente et finit par stagner et la durée de vie τ_2 diminue jusqu'à 0,426 et 0,416 ns respectivement. Ces changements, dus à la diminution de la taille des défauts $(\tau_2 - \tau_b)$, conduisent à l'augmentation de la fréquence d'emprisonnement des positrons, k_d . De plus l'augmentation d' I_2 témoigne de la multiplication des pièges.

Cette étude de l'évolution des vides dans la structure du verre 80GeSe₂-20Ga₂Se₃ avec le temps de recuit a mis en évidence les transformations suivantes. Au début du recuit (jusqu'à 10 heures) le nombre de volumes vides diminue puisque les petits pièges à positrons se rapprochent pour former des plus grands. Lorsque le temps de recuit augmente, le nombre de piège à positrons augmente et leur taille diminue. Cela pourrait être expliqué par la création d'interfaces verre/cristal qui représentent des discontinuités dans la structure du verre et conduisent à la multiplication de volumes vides.

3.4 Etude des propriétés mécaniques

3.4.1 Mesure in situ du module d'Young

Le module d'Young est un module élastique qui correspond au rapport entre la contrainte de traction appliquée à un matériau et la déformation qui en résulte. Dans un

matériau homogène isotrope comme le verre, la loi de Hooke relie contrainte et déformation par l'intermédiaire du module d'Young :

$$\sigma = E \times \varepsilon$$

avec σ la contrainte (en unités de pression), E le module d'Young (en unités de pression) et ε l'allongement relatif (adimensionnel).

Précédemment, M. Rozé a mesuré le module d'Young des vitrocéramiques du verre $80\text{GeSe}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{Se}_3$ recuites pendant des temps croissants.³² Il a ainsi remarqué l'augmentation de ce module avec le temps de recuit. Afin d'extraire un maximum d'information concernant le processus de cristallisation du verre, une étude *in situ* du module d'Young a été réalisée dans le cadre de cette thèse. Ainsi, contrairement aux études précédentes, le module a été mesuré pendant le recuit du verre.

Le principe de la mesure réalisée est basé sur le fait que les objets solides possèdent des fréquences de résonance qui sont fonction de leur masse, dimensions et propriétés élastiques. Les modes de vibration d'un solide dépendent de sa géométrie. Les divers modes de vibration sont bien connus dans le cas d'objets de forme simple (cylindre, parallélépipède, ...) ce qui permet de placer le support dans le nœud correspondant au mode de vibration à étudier.

La mesure du module d'Young a été réalisée au département Mécanique et Verre de l'Institut de Physique de Rennes (anciennement LARMAUR), par le Dr. Fabrice Célarié. L'installation expérimentale, mise au point par G. Roebben *et al.*, est composée d'un four à l'intérieur duquel est placé le montage qui accueille l'échantillon (Figure 3.11 (a)).³³

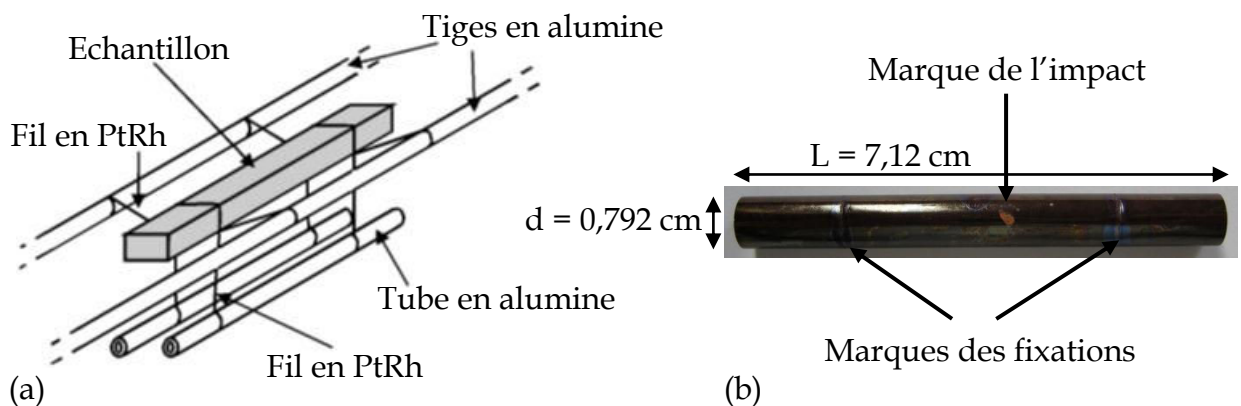


Figure 3.11 : a) Installation expérimentale utilisée pour la mesure *in situ* du module d'Young lors du recuit du verre.³³ b) Echantillon sous forme de barreau cylindrique recuit pendant 10 jours à 380°C.

L'échantillon, sous forme de barreau cylindrique, est positionné sur deux fils en platine-rhodium (PtRh) fixés sur deux tiges parallèles en alumine (Al_2O_3). Afin d'éviter le déplacement de l'échantillon suite aux multiples impacts mécaniques, deux tubes supplémentaires en alumine sont suspendus à l'échantillon grâce à deux autres fils en PtRh.

L'échantillon est placé de telle sorte que les fixations soient situées à $0,224 \times L$ (L : longueur de l'échantillon) des extrémités, points qui correspondent aux nœuds de vibration (Figure 3.12). L'endroit de l'impact est au centre de l'échantillon et correspond au ventre de l'onde.

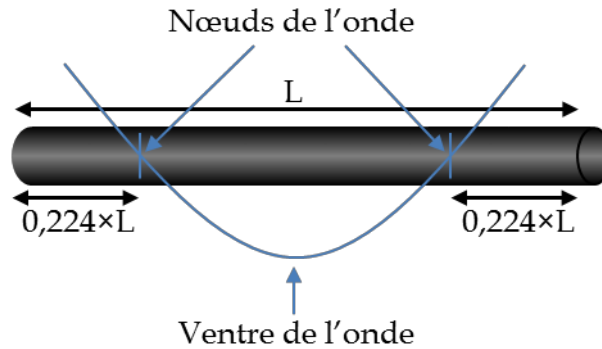


Figure 3.12 : Schéma de l'oscillation de l'échantillon.

L'excitation de la vibration est réalisée toutes les deux minutes grâce à un projectile en alumine situé à l'extérieur de l'enceinte du four et propulsé du bas vers le haut par un canon électromagnétique. La fréquence de vibration de l'échantillon est enregistrée par un micro situé également à l'extérieur du four, dans la partie supérieure. L'onde acoustique est guidée jusqu'au micro par un tube en alumine.

Une fois l'échantillon placé dans le four, une montée de la température de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ a été réalisée jusqu'à la température de recuit de 380°C . Cette température a été maintenue pendant 10 jours. L'échantillon récupéré à la fin du recuit est présenté sur la figure 3.11 (b). Les données enregistrées pendant le traitement thermique ont été accumulées sur un ordinateur. En connaissant la densité ($\rho = 4,337$) et les dimensions du verre ($L = 7,12$ cm et diamètre $d = 7,92$ mm), et après avoir enregistré la fréquence de résonance de l'échantillon (avec une précision de $0,001$ Hz), le module d'Young a été déterminé. Son évolution en fonction de la température est présentée sur la figure 3.13.

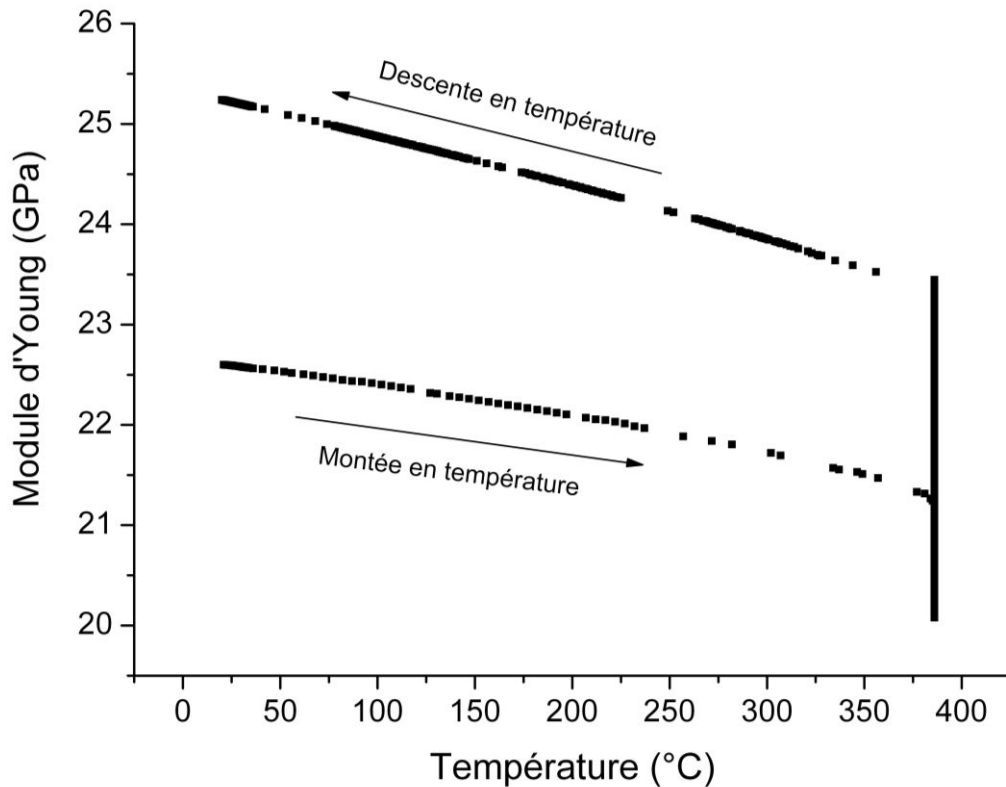


Figure 3.13 : Evolution du module d'Young du verre $80\text{Ga}_2\text{Se}_3\text{-}20\text{GeSe}_2$ en fonction de la température.

Premièrement, on observe la diminution du module d'Young avec l'augmentation de la température et inversement, une augmentation du module lors du refroidissement du four. Cette tendance est due aux phénomènes de dilatation et contraction du solide sous l'effet thermique. Ils engendrent des changements de densité et donc du module d'Young puisque celui-ci augmente avec la densité du matériau.³⁴ Deuxièmement, on remarque qu'à partir de 370°C , le module d'Young diminue fortement. Cette température correspond à la T_g du verre $80\text{GeSe}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{Se}_3$ au-delà de laquelle, le volume de celui-ci augmente d'une manière importante et entraîne une forte diminution du module d'Young. Lorsque la température de recuit (380°C) est atteinte, le module continue à diminuer mais cette tendance finit par s'inverser grâce aux changements structuraux induits par le traitement thermique dans le verre.

Finalement, on peut noter que le recuit du verre $80\text{GeSe}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{Se}_3$ a permis d'augmenter son module d'Young de $22,60\text{ GPa}$ jusqu'à $25,24\text{ GPa}$, améliorant ainsi la tenue du matériau face aux contraintes mécaniques. Il est à noter que ces valeurs sont supérieures aux valeurs du module d'Young des verres de chalcogénures commercialisés sous forme de lentilles infrarouges. Par exemple, le module d'Young du verre $\text{Ge}_{22}\text{As}_{20}\text{Se}_{58}$, commercialisé sous l'appellation GASIR1[®], est d'uniquement $17,9\text{ GPa}$.

Afin de compléter les observations précédentes, l'évolution du module d'Young en fonction du temps de recuit a également été étudiée (Figure 3.14).

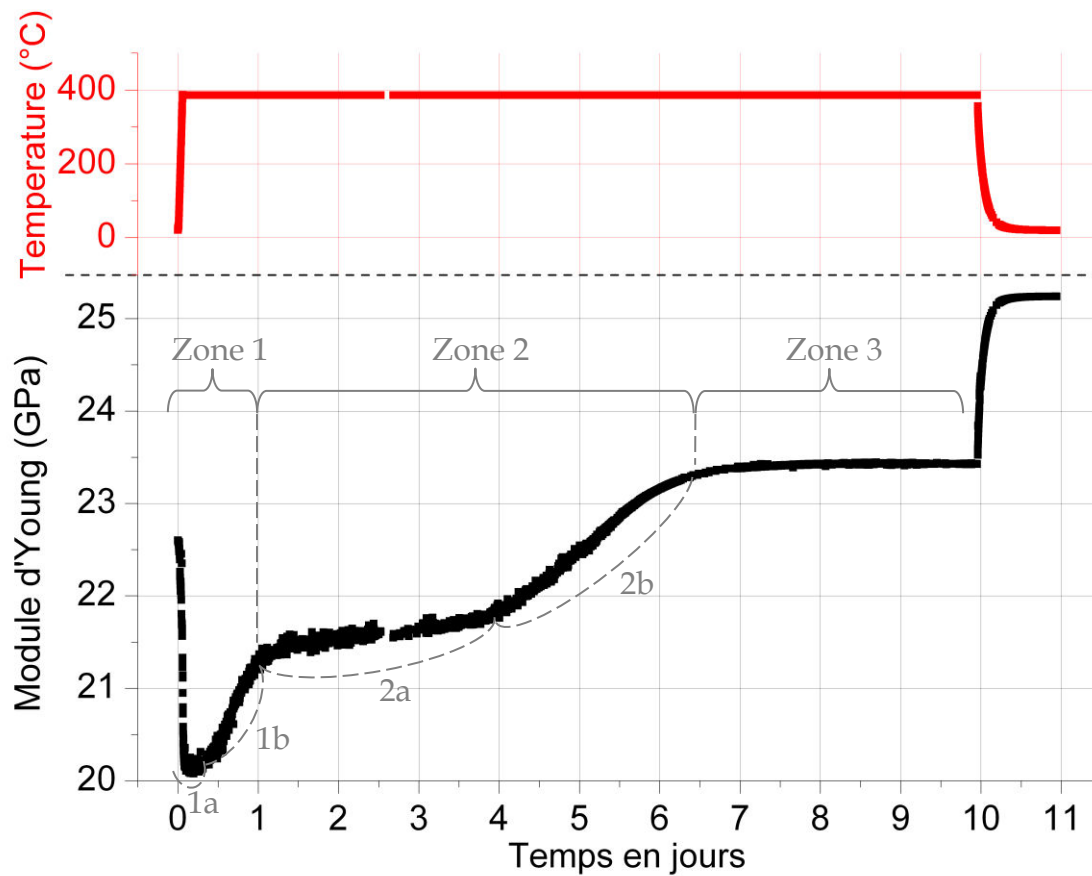


Figure 3.14 : Evolution du module d'Young du verre $80\text{Ga}_2\text{Se}_3\text{-}20\text{GeSe}_2$ en fonction du temps de recuit.

Après une diminution initiale due à l'augmentation de la température, le module d'Young augmente de manière progressive jusqu'à la fin du traitement thermique. Après environ 24 heures de recuit, la valeur du module d'Young atteint un premier palier aux environs de 21,70 GPa. Ce premier palier s'étale sur environ 3 jours de recuit (~ 72 h), après quoi le module d'Young augmente de nouveau. Il atteint par la suite un second palier ($\sim 23,40$ GPa). La présence de ces deux paliers permet d'affirmer que deux phases cristallines peuvent être générées au sein du verre $80\text{GeSe}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{Se}_3$. Une analyse DRX a été réalisée sur l'échantillon récupéré après 11 jours de traitement thermique, mettant en évidence la présence de plusieurs pics de diffraction (Figure 3.15).

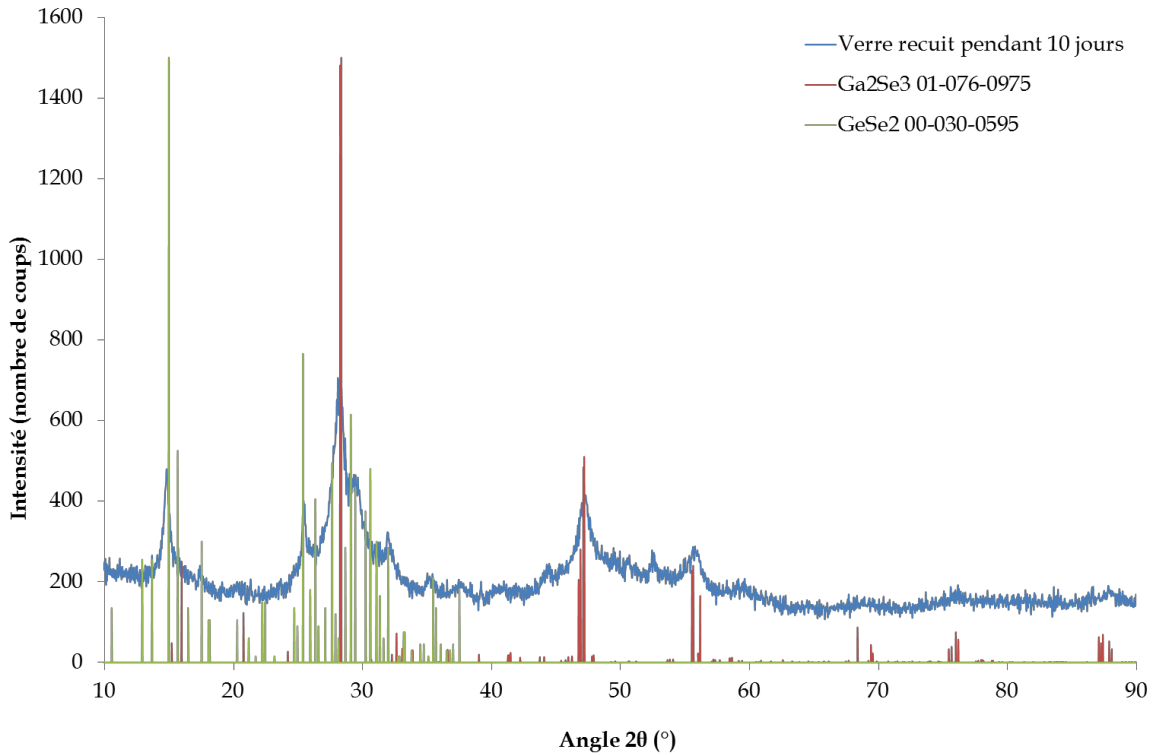


Figure 3.15 : Diffractogramme du verre $80\text{GeSe}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{Se}_3$ soumis pendant 11 jours à un traitement thermique à 380°C .

Malgré une ligne de base caractéristique d'un état amorphe et l'importante largeur à mi-hauteur des pics, deux phases cristallines semblent être identifiées. Ainsi, les deux paliers observés durant l'évolution du module d'Young correspondraient respectivement aux phases Ga_2Se_3 monoclinique (fiche ICDD 01-076-0975 avec $a = 6,6608 \text{ \AA}$, $b = 11,6516 \text{ \AA}$, $c = 6,6491 \text{ \AA}$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 108,84^\circ$) et GeSe_2 monoclinique (fiche ICDD 00-30-0595 avec $a = 7,016 \text{ \AA}$, $b = 16,796 \text{ \AA}$, $c = 11,831 \text{ \AA}$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 90,65^\circ$).

On peut également remarquer que la cristallisation de la seconde phase se produit après environ 150 heures, ce qui explique l'indexation du diffractogramme correspondant à 50 heures de recuit avec une seule phase, Ga_2Se_3 (3.3.3 Diffraction des rayons X).

Par ailleurs, la croissance de cristaux entraîne une augmentation des propriétés élastiques du verre. Cette augmentation est moins importante lors de la phase de nucléation. Par conséquent, si l'on s'intéresse à l'allure de la courbe $E = f(\text{temps})$, on peut émettre quelques hypothèses concernant les changements structuraux induits dans le verre par le traitement thermique. Ainsi, dans la zone 1 (figure 3.14) on peut supposer une germination rapide (1a) suivie d'une croissance des cristaux (1b). Dans la deuxième zone, compte tenu de la pente de la courbe, on peut présumer le déroulement d'un processus lent de germination (2a). Cette étape est suivie d'une probable croissance des cristaux précédemment formés (2b).

Dans la troisième zone, le module d'Young n'évolue pas en signifiant que la structure du matériau de change plus. Pour confirmer ces hypothèses il faudrait faire correspondre des analyses DRX et MEB à des temps de recuit différents ou encore faire une analyse DRX *in situ*.

Finalement, il est à noter que le calcul du module d'Young a été réalisé en utilisant la densité du verre initial, or celle-ci varie sous l'effet de la température. En toute rigueur, il faudrait pouvoir déterminer à chaque pas la vibration et la densité de l'échantillon. Cependant, le module d'Young final a été recalculé avec la densité de l'échantillon récupéré après recuit ($\rho = 4,513$). Une valeur de 25,38 GPa a été obtenue mettant en évidence une erreur négligeable de 0,55%.

3.4.2 Analyse des propriétés mécaniques par nanoindentation

Ce travail s'inscrit dans le cadre d'une collaboration entre le laboratoire Verres et Céramiques, le département Mécanique et Verre de l'Institut de Physique de Rennes et le département de la Science des Matériaux et Ingénierie de l'Université d'Arizona. L'objectif de cette collaboration est de modéliser l'évolution des propriétés mécaniques des vitrocéramiques de chalcogénures en fonction du taux des cristaux et de leur nature. Cette modélisation sera réalisée à l'Université d'Arizona et nécessite la connaissance des caractéristiques mécaniques des vitrocéramiques et des cristaux.

Ainsi, la nanoindentation a été utilisée pour déterminer la dureté (H) et le module élastique réduit (E_r) du verre $80\text{GeSe}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{Se}_3$, des vitrocéramiques correspondantes (10, 25 et 50 heures de recuit) et des cristaux de Ga_2Se_3 . En effet, la diffraction des rayons X a montré la probable cristallisation de la phase Ga_2Se_3 après notamment 25 et 50 heures de traitement thermique. Par conséquent, le lien entre les propriétés mécaniques de ces cristaux et celles des vitrocéramiques a été recherché. Ainsi, des cristaux de Ga_2Se_3 ont été synthétisés et soumis à des analyses par nanoindentation. La synthèse de la phase cristalline sera détaillée dans le *Chapitre 4 : Synthèse et caractérisation des systèmes cristallins Ga_2Se_3 et GeSe_2* .

La nanoindentation est une technique d'indentation instrumentée permettant de déterminer les propriétés mécaniques locales des matériaux. Contrairement aux essais d'indentation conventionnels, utilisés dans des études précédentes sur le verre $80\text{GeSe}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{Se}_3$,³² le travail à une échelle nanométrique assure une mesure localisée. Cela permet de travailler en deçà du seuil d'endommagement et de mesurer le module élastique, la dureté ainsi que les

énergies associées (élastique et plastique). La nanoindentation consiste à mesurer la profondeur d'enfoncement d'un indenteur de géométrie connue dans un matériau, dans le but d'obtenir ses propriétés élastoplastiques (Figure 3.16).

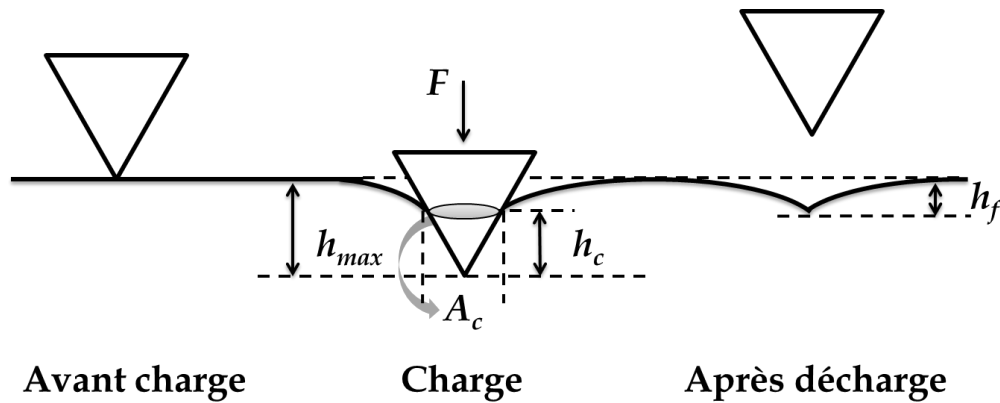


Figure 3.16 : Principe de la nanoindentation d'un matériau elasto-plastique.

Durant un test d'indentation un système d'acquisition enregistre la force appliquée en fonction de la profondeur de pénétration de la pointe. Ces deux paramètres sont continuellement mesurés lors d'une phase de charge et d'une phase de décharge. Le résultat est une courbe de charge-profondeur de pénétration comme présenté sur la figure 3.17.

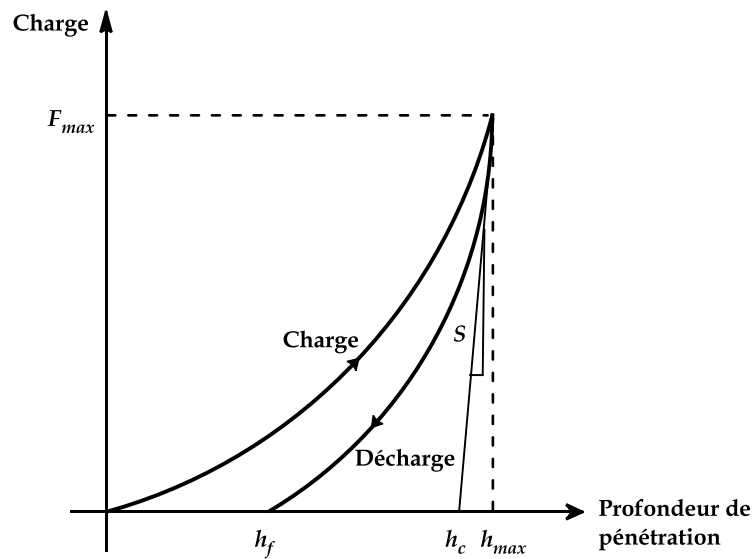


Figure 3.17 : Représentation schématique d'une courbe charge-profondeur.

La première partie, de charge, correspond à l'enfoncement de la pointe d'indentation jusqu'à la pénétration maximale h_{max} , représentant à la fois les contributions élastiques et plastiques. La deuxième partie, de décharge, représente le retrait de la pointe d'indentation en laissant une empreinte résiduelle de profondeur h_f (Figure 3.16). La courbe de décharge représente la restitution élastique du matériau et permet d'en déduire le module réduit E_r , appelé également module d'indentation. Ce module est défini par la relation $E_r =$

$E/(1 - \nu^2)$ avec E le module d'Young et ν le coefficient de Poisson. La nanoindentation permet de déterminer le module réduit par le biais de la pente à F_{max} de la courbe de décharge. Cette pente correspond à la raideur S qui est la résistance du système (machine + indenteur + matériau) à la déformation élastique. Selon les théories des contacts élastiques³⁵ on a la formule ci-dessous :

$$S = \frac{2}{\sqrt{\pi}} E_{eff} \sqrt{A_c}$$

Elle permet de déterminer le module réduit, E_r du matériau testé selon :

$$\frac{1}{E_{eff}} = \frac{1}{E_{indenteur}} + \frac{1}{E_{matériau}}$$

La dureté d'un matériau est la résistance qu'il oppose à la pénétration d'un autre corps plus dur que lui. Elle s'exprime ainsi par le rapport entre la force maximale appliquée par l'indenteur et l'aire de contact projetée A_c :

$$H = \frac{F_{max}}{A_c}$$

L'aire de contact est calculée à partir des caractéristiques géométriques de l'indenteur, qui dans notre cas est de type Berkovich (géométrie pyramidale à base triangulaire). On retrouve ainsi $A_c = 24,56 \times h_c^2$. La profondeur h_c est obtenue grâce à la méthode d'Oliver et Pharr³⁵ :

$$h_c = h_{max} - \varepsilon \times \frac{F_{max}}{S}$$

Avec $\varepsilon = 0,72$ pour une pointe Berkovich et S la raideur égale à la pente de la courbe de décharge à F_{max} (Figure 3.17).

Les mesures par nanoindentation ont été réalisées au département Mécanique et Verre de l'Institut de Physique de Rennes (anciennement LARMAUR), par le Dr. Jean-Pierre Guin et Mariette Nivard, sur le nanotriboindenteur de marque HYSITRON, modèle Ti-950. Un indenteur en diamant de type Berkovich, avec un arrondi de pointe d'environ 250 nm ($r_{pointe} = \sim 250$ nm) a été utilisé pour la totalité des mesures. Celles-ci ont été faites à température ambiante ($25 \pm 1^\circ\text{C}$) et avec la séquence suivante : 10 secondes de charge progressive pour atteindre la charge maximale, 10 secondes d'indentation sous charge maximale et 10 secondes de diminution de la charge jusqu'à retrait total. Les échantillons de quelques millimètres d'épaisseur ont été testés à différentes charge d'indentation, allant de la

nanoindentation 0,5 mN à la macroindentation 5 N. Comme attendu d'après la littérature scientifique, aux plus faibles charges, la forme géométrique imparfaite de l'indenteur, qui est arrondi, génère des artefacts de mesure et ne permet plus une estimation correcte de A_c . Aux charges les plus élevées c'est l'influence du substrat en acier inoxydable ($E = 450$ GPa) qui entraîne des artefacts de mesures. Bien que d'origines différentes ces artefacts entraînent une augmentation de la valeur de E_r calculée. Finalement, deux forces de 5 mN et 10 mN ont été choisies pour les mesures. Pour chaque charge, trois endroits différents ont été analysés avec à chaque fois 5 mesures. Au total, entre 20 et 30 indentations par échantillon ont permis de calculer les valeurs moyennes de la dureté et du module réduit. Un nombre aussi important de mesures permet d'en déduire des résultats rigoureux mais demande des temps longs pour les enregistrements ainsi que pour les traitements des résultats. A ce jour, uniquement la phase cristalline Ga_2Se_3 , le verre de base et la vitrocéramique recuite pendant 50 heures ont été analysés. Les résultats ainsi obtenus sont réunis dans le tableau 3.5.

Tableau 3.5 : Valeurs de la dureté et du module réduit déterminés par nanoindentation.

	80GeSe₂-20Ga₂Se₃	Vitrocéramique, 50 heures de recuit	Ga₂Se₃
H (GPa)	2,4 ± 0,1	2,6 ± 0,05	3,6 ± 0,7
E_r (GPa)	31,1 ± 1	29 ± 0,5	72,0 ± 7

Le verre 80GeSe₂-20Ga₂Se₃ présente une dureté de 2,4 GPa ($\sim 245 \text{ kg}\cdot\text{mm}^{-2}$) ce qui est plus élevé que dans le cas des verres de type Ge-As-Se ou Ge-Sb-Se. En comparaison, on peut citer la dureté de $170 \text{ kg}\cdot\text{mm}^{-2}$ du verre Ge₂₂As₂₀Se₅₈, commercialisé sous forme de lentilles IR ou encore, la dureté de $120 \text{ kg}\cdot\text{mm}^{-2}$ du ZnSe, deuxième matériau après le germanium le plus utilisé pour la fabrication des optiques IR. Le nombre de coordination moyen du verre 80GeSe₂-20Ga₂Se₃, c'est-à-dire Ge_{23,53}Ga_{11,76}Se_{64,71}, permet d'expliquer une dureté aussi importante. Selon la formule

$$N_c = xN_{\text{CGe}} + yN_{\text{CGa}} + zN_{\text{CSe}}, \text{ avec } N_{\text{CGe}} = 4, N_{\text{CGa}} = 4^{36} \text{ et } N_{\text{CSe}} = 2,$$

on retrouve la valeur de 2,7. D'après la théorie de Phillips-Thorpe, les verres qui possèdent un nombre de coordination supérieur à 2,4 sont définis comme « sur contraints » et présentent une structure rigide en comparaison aux verres dont le N_c est inférieur à 2,4, définis comme « sous contraints ».^{37,38} La structure très rigide du réseau est ainsi à l'origine des propriétés mécaniques élevées du verre 80GeSe₂-20Ga₂Se₃, remarquées précédemment (module d'Young et dureté). Les verres de type Ge-As-Se ou Ge-Sb-Se possèdent

habituellement des nombres de coordination plus réduits à cause de la coordinance plus faible de l'arsenic et de l'antimoine ($N_{\text{CAs}} = N_{\text{CSb}} = 3$).

En générant des particules cristallines dans la matrice vitreuse on pourrait s'attendre à une augmentation de la dureté et du module réduit. Cependant, on observe une très faible augmentation pour H et une très faible diminution pour E_r , dans le cas de la vitrocéramique recuite pendant 50 heures. Ces tendances peuvent être dues au fait que la matrice vitreuse de la vitrocéramique ne présente pas la même composition et donc pas les mêmes propriétés mécaniques que le verre initial. De plus, les mécanismes responsables de ces deux caractéristiques, H et E_r , ne sont pas les mêmes, ce qui pourrait expliquer leurs évolutions différentes. La déformation plastique des verres de chalcogénures, prise en compte uniquement dans la mesure de la dureté, se fait principalement par écoulement par cisaillement, du fait d'un volume libre réduit. Or, les nanoprécipités peuvent rendre plus difficile ce mécanisme et augmenter ainsi la dureté du matériau.

Néanmoins, les changements enregistrés de la dureté et du module réduit sont très faibles et doivent être considérés avec précaution. Ces résultats mériteraient une confirmation par l'étude des deux autres vitrocéramiques recuites pendant 10 et 25 heures ou encore des vitrocéramiques soumises à des recuits prolongés (supérieurs à 50 heures). Dans ce dernier cas, il sera important de mesurer les propriétés mécaniques de la phase GeSe_2 puisque sa cristallisation dans le verre $80\text{GeSe}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{Se}_3$, après quelques jours de recuit, a été mise en évidence par l'étude *in situ* du module d'Young.

Egalement, une dureté de 3,6 GPa a été obtenue pour la phase cristalline Ga_2Se_3 . Comme attendu, cette valeur est supérieure à la dureté du verre et de la vitrocéramique mais reste relativement faible. En comparaison, on peut citer la dureté de la silice qui est de l'ordre de 8 GPa.

3.5 Conclusion

Les travaux réalisés dans le cadre de ce chapitre ont eu pour but d'étudier la structure et les propriétés mécaniques de vitrocéramiques de chalcogénures, sur l'exemple du verre $80\text{GeSe}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{Se}_3$. Pour ce faire, le verre de base a été synthétisé par voie classique de fusion-trempe. Il a ensuite été soumis à une céramisation à un palier, à 380°C ($T_g + 10^\circ\text{C}$) pendant trois durées différentes (10, 25 et 50 heures), pour obtenir les vitrocéramiques.

La transmission optique ainsi que la microscopie électronique à balayage ont mis en évidence l'augmentation du taux de cristallisation avec le temps de recuit. Egalement, la spectroscopie PAL a indiqué la diminution de la taille des espaces vides (pièges à positrons) et l'augmentation de leur nombre. Ce résultat peut être expliqué par l'augmentation du taux de cristallisation accompagné par l'augmentation du nombre d'interfaces verre/cristal.

L'analyse par diffraction des rayons X a permis d'émettre l'hypothèse que les cristaux formés durant 50 heures de recuit correspondent à la phase Ga_2Se_3 . De plus, l'étude du module d'Young *in situ*, durant le recuit du verre, a fait ressortir deux cristallisations bien distinctes qui correspondraient aux phases Ga_2Se_3 puis GeSe_2 .

Par ailleurs, l'augmentation du module d'Young et de la densité avec le temps de recuit a été confirmée. La nanoindentation a permis de déterminer les valeurs de dureté et de module d'Young réduit du verre de base, de la vitrocéramique recuite pendant 50 heures et de la phase cristalline Ga_2Se_3 .

L'ensemble des résultats a mis en évidence la formation de matériaux avec une bonne transparence dans l'infrarouge et des propriétés mécaniques renforcées. Cependant, l'amélioration de la dureté n'étant pas très importante, les vitrocéramiques recuites pendant plus longtemps devraient être étudiées afin de trouver le meilleur compromis transparence optique/propriétés mécaniques. De plus, compte tenu des temps de recuit relativement importants (plusieurs dizaines d'heures), l'intérêt de la technique de production de vitrocéramiques au moment du frittage flash de poudre amorphe prend toute son ampleur. En effet, selon les premières études réalisées par M. Hubert, le même taux de cristallisation peut être atteint en quelques minutes de frittage qu'en plusieurs dizaines d'heures de recuit dans un four ventillé.¹⁸

Une autre perspective de ce travail est de finaliser l'étude des propriétés mécaniques par nanoindentation. Il est également prévu de compléter ces résultats par une étude par microscopie à force atomique de surfaces obtenues suite à la fracture de vitrocéramiques. L'ensemble de ces valeurs et images sera utilisé dans le cadre d'une modélisation peridynamique réalisée par le Dr. Ibrahim Guven à l'Université d'Arizona. L'objectif de cette étude est de créer un modèle permettant de prévoir les caractéristiques mécaniques ainsi que le comportement des vitrocéramiques en cas de propagation des fissures.

3.6 Bibliographie

1. Stookey, S. D. *Nucleation*; John Wiley & Sons: New York, **1957**.
2. Stookey, S. D. Catalyzed Crystallization of Glass in Theory and Practice. *Ind. Eng. Chem.* **1959**, *51*, 805–808.
3. Stookey, S. D. Low expansion glass-ceramic and method of making it. 3157522, **1964**.
4. Mecholsky, J. J. Microstructural Investigation of a Chalcogenide Glass Ceramic. *Cathol. Univ. Am. - Washington, D.C.* **1973**.
5. Mecholsky, J. J.; Moynihan, C. T.; Macedo, P. B.; Srinivasan, G. R. Microstructure and properties of an infra-red transmitting chalcogenide glass-ceramic. *J. Mater. Sci.* **1976**, *11*, 1952–1960.
6. Cheng, J. Properties and structure of the infrared-transmitting arsenic-germanium-selenium-tin glass-ceramic system. *Huadong Huagong Xueyuan Xuebao* **1982**, *3*, 337–351.
7. Cheng, J. Phase separation and controlled crystallization of non-oxide. *J. Non. Cryst. Solids* **1986**, *80*, 52–68.
8. Song, S. M.; Choi, S. Y.; Lee, Y. K. Crystallization property effects in Ge₃₀Se₆₀Te₁₀ glass. *J. Non. Cryst. Solids* **1997**, *217*, 79–82.
9. Cernoskova, E.; Ivanova, Z. G.; Pamukchieva, V. Crystallization kinetics of Ge₁₀Sb₃₀Se₆₀ glass. *Thermochim. Acta* **1998**, *316*, 97–100.
10. Vazquez, J.; Lopez-Aleman, P. L.; Villares, P.; Jimenez-Garay, R. A study on non-isothermal transformation kinetics: application to the crystallization of Sb_{0,20}As_{0,32}Se_{0,48} alloy. *J. Alloys Compd.* **1998**, *270*, 179–185.
11. Ma, H.; Zhang, X.-H.; Lucas, J. Infrared transmitting chalcogenide glass ceramics. *J. Non. Cryst. Solids* **2003**, *317*, 270–274.
12. Zhang, X.-H.; Ma, H.; Lucas, L.; Guimond, Y.; Kodjikian, S. Optical fibers and molded optics in infrared transparent glass-ceramic. *J. Non. Cryst. Solids* **2004**, *336*, 49–52.
13. Zhu, S.; Ma, H.; Calvez, L.; Zhang, X.-H.; Lucas, J.; Adam, J. L.; Shang, H.; Rouxel, T. Optical and mechanical properties of far infrared transmitting glass ceramics. *J. Non. Cryst. Solids* **2007**, *353*, 1298–1301.
14. Turnbull, D.; Fisher, J. C. Rate of Nucleation in Condensed Systems. *J. Chem. Phys.* **1949**, *17*, 71–73.
15. Rozé, M.; Calvez, L.; Ledemi, Y.; Allix, M.; Matzen, G.; Zhang, X.-H. Optical and Mechanical Properties of Glasses and Glass-Ceramics Based on the Ge-Ga-Se System. *J. Am. Ceram. Soc.* **2008**, *91*, 3566–3570.

16. Rozé, M.; Calvez, L.; Hubert, M.; Toupin, P.; Bureau, B.; Boussard-Plédel, C.; Zhang, X.-H. Molded Glass-Ceramics for Infrared Applications. *Int. J. Appl. Glas. Sci.* **2011**, 2, 129–136.
17. Hubert, M. Verres et vitrocéramiques de chalcogénures: Nouvelles méthodes de synthèse et dopage par les ions de terres rares, Université de Rennes 1, **2012**.
18. Hubert, M.; Delaizir, G.; Monnier, J.; Godart, C.; Ma, H.; Zhang, X.-H.; Calvez, L. An innovative approach to develop highly performant chalcogenide glasses and glass-ceramics transparent in the infrared range. *Opt. Express* **2011**, 19, 23513–23522.
19. Krause-Rehberg, R.; Leipner, H. S. *Positron Annihilation in Semiconductors: Defect Studies*; Solid-Stat.; Springer Berlin Heidelberg, **1999**; Vol. 1999.
20. Jean, Y. C.; Mallon, P. E.; Schrader, D. M. *Principles and Application of Positron and Positronium Chemistry*; World Scientific: Singapore, **2003**.
21. Mogensen, O. E. *Positron Annihilation in Chemistry*; Springer Series in Chemical Physics; Springer Berlin Heidelberg, **1995**; Vol. 58.
22. Dlubek, G.; Sen Gupta, A.; Pionteck, J.; Krause-Rehberg, R.; Kaspar, H.; Lochhaas, K. H. Temperature Dependence of the Free Volume in Fluoroelastomers from Positron Lifetime and PVT Experiments. *Macromolecules* **2004**, 37, 6606–6618.
23. Dlubek, G.; Sen Gupta, A.; Pionteck, J.; Hässler, R.; Krause-Rehberg, R.; Kaspar, H.; Lochhaas, K. H. Glass transition and free volume in the mobile (MAF) and rigid (RAF) amorphous fractions of semicrystalline PTFE: a positron lifetime and PVT study. *Polymer (Guildf)*. **2005**, 46, 6075–6089.
24. Banhart, J.; Lay, M. D. H.; Chang, C. S. T.; Hill, A. J. Kinetics of natural aging in Al-Mg-Si alloys studied by positron annihilation lifetime spectroscopy. *Phys. Rev. B* **2011**, 83, 014101 (1–13).
25. Somoza, A.; Dupasquier, A.; Ferragut, R. Advances in positron studies of age hardening in light alloys. *Phys. status solidi* **2009**, 6, 2295–2300.
26. Goworek, T.; Ciesielski, K.; Jasińska, B.; Wawryszczuk, J. Positronium states in the pores of silica gel. *Chem. Phys.* **1998**, 230, 305–315.
27. Ingram, A.; Golovchak, R.; Kostrzewa, M.; Wacke, S.; Shpotyuk, M.; Shpotyuk, O. Compositional dependences of average positron lifetime in binary As-S/Se glasses. *Phys. B Condens. Matter* **2012**, 407, 652–655.
28. Kansy, J. Microcomputer program for analysis of positron annihilation lifetime spectra. *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.* **1996**, 374, 235–244.
29. Nambissan, P. M. G.; Upadhyay, C.; Verma, H. C. Positron lifetime spectroscopic studies of nanocrystalline ZnFe₂O₄. *J. Appl. Phys.* **2003**, 93, 6320–6326.

30. Klym, H.; Ingram, A.; Shpotyuk, O.; Filipecki, J.; Hadzaman, I. Structural studies of spinel manganite ceramics with positron annihilation lifetime spectroscopy. *J. Phys. Conf. Ser.* **2011**, 289, 012010 (1–5).
31. Bigg, D. M. A review of positron annihilation lifetime spectroscopy as applied to the physical aging of polymers. *Polym. Eng. Sci.* **1996**, 36, 737–743.
32. Rozé, M. Verres et vitrocéramiques transparentes dans l'infrarouge pour application à l'imagerie thermique, Université de Rennes 1, **2009**.
33. Roebben, G.; Bollen, B.; Brebels, A.; Van Humbeeck, J.; Biest, O. Van der Impulse excitation apparatus to measure resonant frequencies, elastic moduli, and internal friction at room and high temperature. *Rev. Sci. Instrum.* **1997**, 68, 4511–4515.
34. Watchman Jr., J. B.; Tefft, W. E.; Lam, D. G.; Apstein, C. S. Exponential temperature dependence of Young's modulus for several oxides. *Phys. Rev.* **1961**, 122, 1754–1759.
35. Oliver, W. C.; Pharr, G. M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *J. Mater. Res.* **1992**, 7, 1564–1583.
36. Song, J. H.; Choi, Y. G.; Kadono, K.; Fukumi, K.; Kageyama, H.; Heo, J. EXAFS investigation on the structural environment of Tm³⁺ in Ge-Ga-S-CsBr glasses. *J. Non. Cryst. Solids* **2007**, 353, 1251–1254.
37. Phillips, J. C.; Thorpe, M. F. Constraint theory, vector percolation and glass formation. *Solid State Commun.* **1985**, 53, 699–702.
38. Phillips, J. C. Topology of covalent non-crystalline solids I: Short-range order in chalcogenide alloys. *J. Non. Cryst. Solids* **1979**, 34, 153–181.

*Chapitre 4 : Synthèse et caractérisation
des systèmes cristallins Ga_2Se_3 et $GeSe_2$*

4.1	<i>Introduction</i>	139
4.2	<i>Synthèse de la phase cristalline Ga_2Se_3</i>	141
4.2.1	Refroidissement du bain fondu en 171 heures	145
4.2.2	Refroidissement du solide en 216 heures	148
4.2.3	Refroidissement du solide via une trempe	150
4.2.4	Trempe et recuit du solide	153
4.3	<i>Synthèse de la phase cristalline GeSe_2</i>	155
4.3.1	Trempe du bain fondu et recuit du solide.....	157
4.3.2	Refroidissement lent	162
4.4	<i>Conclusion</i>	167
4.5	<i>Bibliographie</i>	170

4.1 Introduction

Dans le *Chapitre 3*, les vitrocéramiques du verre $80\text{GeSe}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{Se}_3$, recuites pendant 10, 25 et 50 heures, ont été étudiées. Après 25 et 50 heures de traitement thermique, l'analyse par diffraction des rayons X a mis en évidence la probable cristallisation de la phase $\beta\text{-Ga}_2\text{Se}_3$ monoclinique (fiche ICDD 01-076-0975). La génération de particules cristallines a été par la suite confirmée par la mesure *in situ* du module d'Young, qui a également montré la formation, après environ 7 jours de recuit, d'une deuxième phase cristalline, GeSe_2 (système cristallin monoclinique, fiche ICDD 00-030-0595) (Figure 4.1).

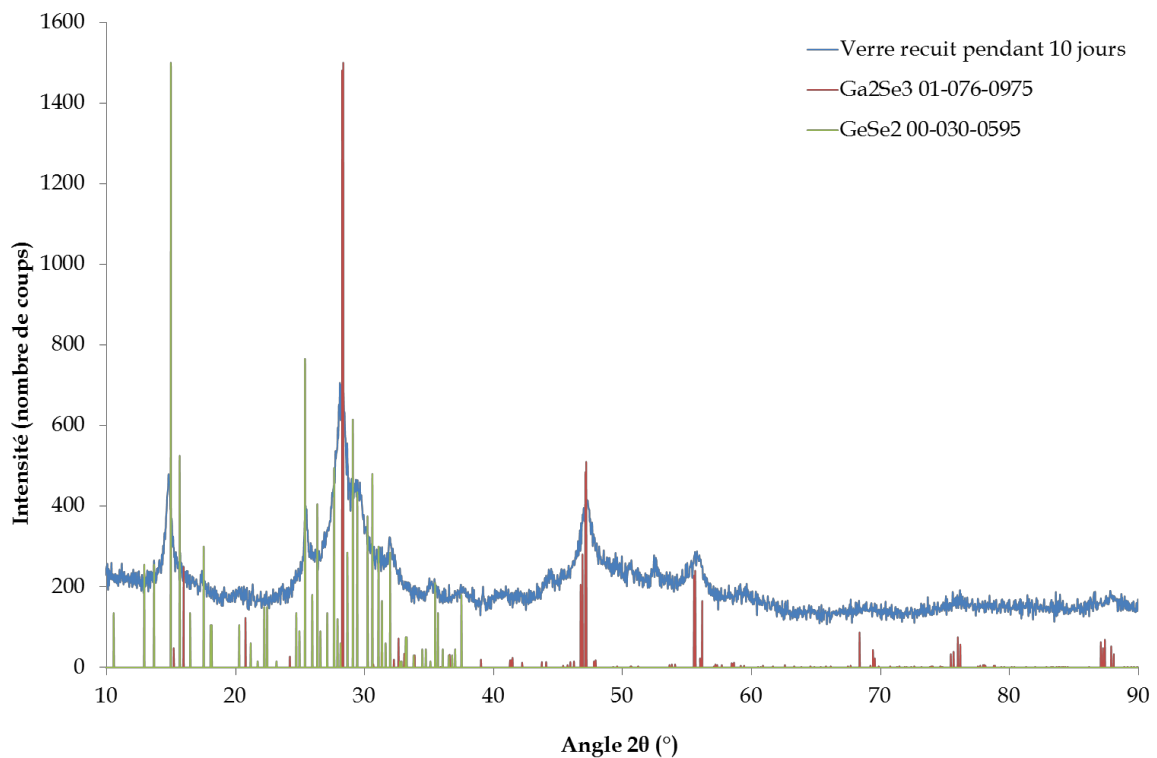


Figure 4.1 : Diffractogramme du verre $80\text{GeSe}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{Se}_3$ recuit à 380°C pendant 10 jours.

Afin de relier les caractéristiques mécaniques des vitrocéramiques avec celles des cristaux présents dans leur structure, les phases Ga_2Se_3 et GeSe_2 ont dûes être étudiées. Avant d'envisager leurs synthèses, une recherche a été réalisée concernant leur disponibilité commerciale. Les deux solides, présentés sur la figure 4.2, ont pu ainsi être achetés auprès du distributeur des produits chimiques Strem Chemicals.

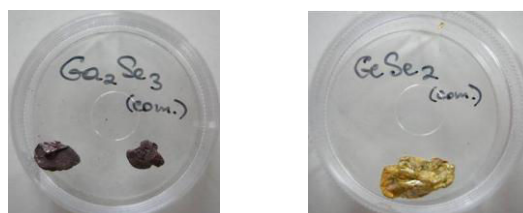


Figure 4.2 : Échantillons commerciaux Ga_2Se_3 et GeSe_2 .

Selon ces images, on remarque la faible taille (entre 0,5 et 1 cm) et la surface inhomogène des deux composés. Ces particularités rendent difficile l'éventuelle mesure de propriétés mécaniques. Une analyse structurale par diffraction des rayons X a été réalisée sur les deux échantillons (Figures 4.3 et 4.4).

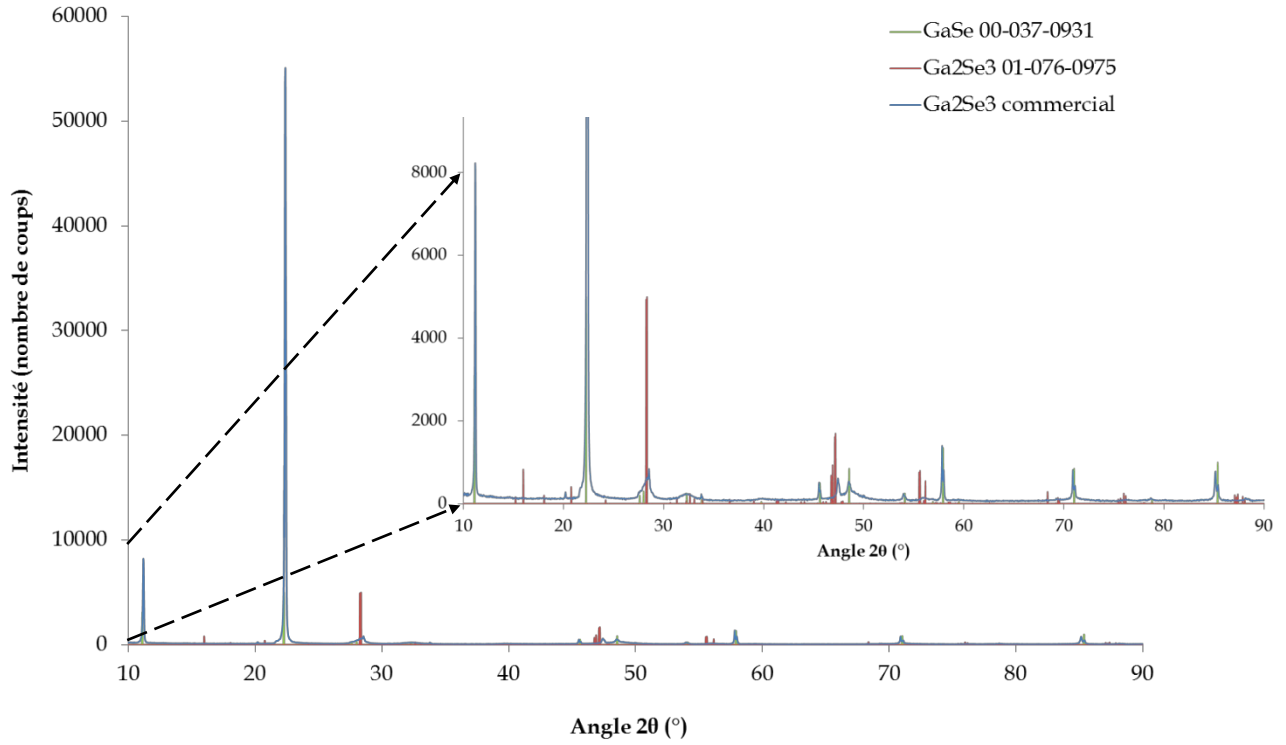


Figure 4.3 : Diffractogramme de l'échantillon commercial Ga_2Se_3 .

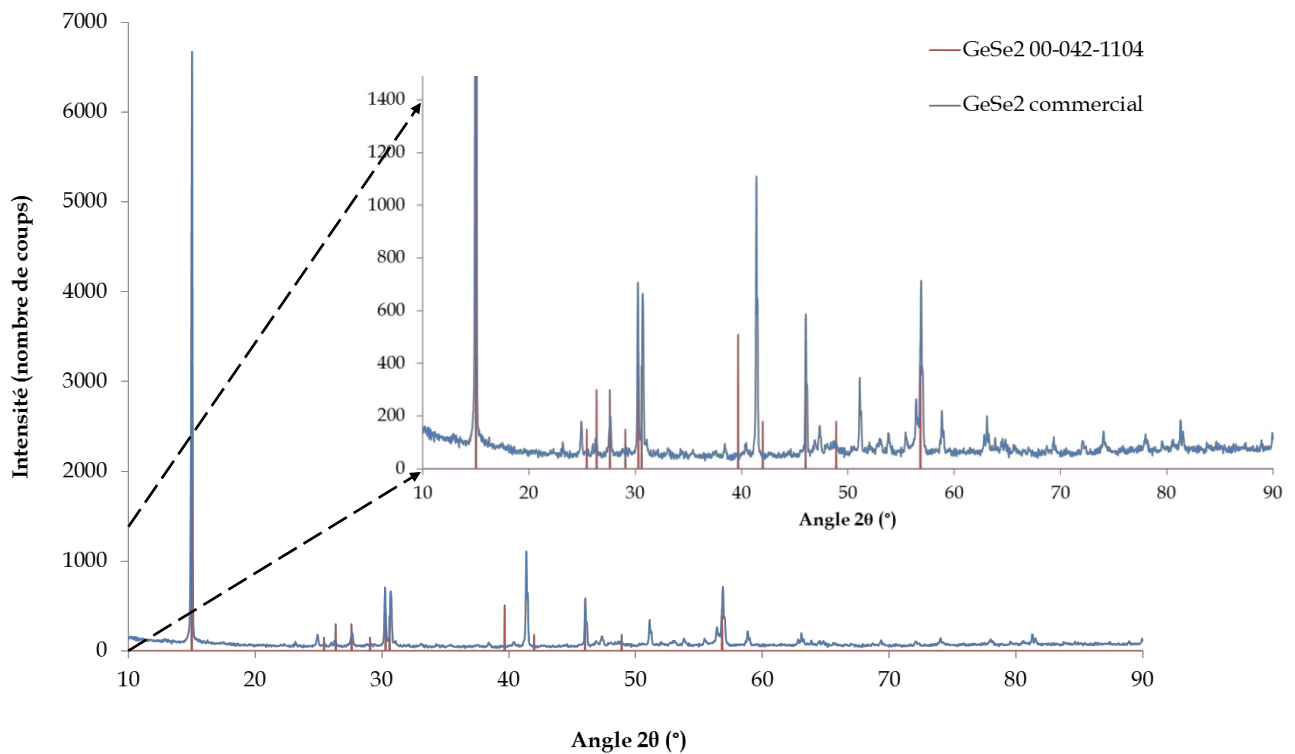


Figure 4.4 : Diffractogramme de l'échantillon commercial GeSe_2 .

L'indexation du diffractogramme correspondant à la phase Ga₂Se₃ a mis en évidence la présence de deux composés, Ga₂Se₃ et GaSe. Le produit commercial présentait ainsi un mélange de phases et ne pouvait donc pas être exploité.

Le second produit a été identifié comme étant GeSe₂. L'analyse du diffractogramme respectif a permis d'identifier une maille monoclinique présentant une orientation préférentielle selon l'axe (0 0 1). Néanmoins, compte tenu de ses caractéristiques géométriques, il a fallu synthétiser ce composé afin d'obtenir des cristaux plus adaptés aux mesures mécaniques et notamment à l'indentation. En effet, les mesures mécaniques par indentation requièrent des échantillons présentant deux faces lisses, planes et parallèles, afin de permettre une bonne répartition de la force qui est exercée dessus.

4.2 Synthèse de la phase cristalline Ga₂Se₃

Le système binaire Ga-Se a été largement étudié notamment pour son caractère semi-conducteur. Les divers travaux réalisés présentent plusieurs désaccords relatifs aux composés définis existant dans le diagramme binaire Ga-Se, concernant le nombre de phases du composé Ga₂Se₃ mais également la structure de ces phases. Certains auteurs ont pu isoler trois composés définis, Ga₂Se, GaSe et Ga₂Se₃,¹⁻³ tandis que d'autres affirment l'existence d'uniquement deux composés GaSe et Ga₂Se₃.⁴⁻⁶ Par conséquent, plusieurs diagrammes de phases Ga-Se peuvent être retrouvés dans la littérature. Ils présentent également comme différences l'étendue de certains domaines et les valeurs des températures (Figure 4.5).^{2,6-8}

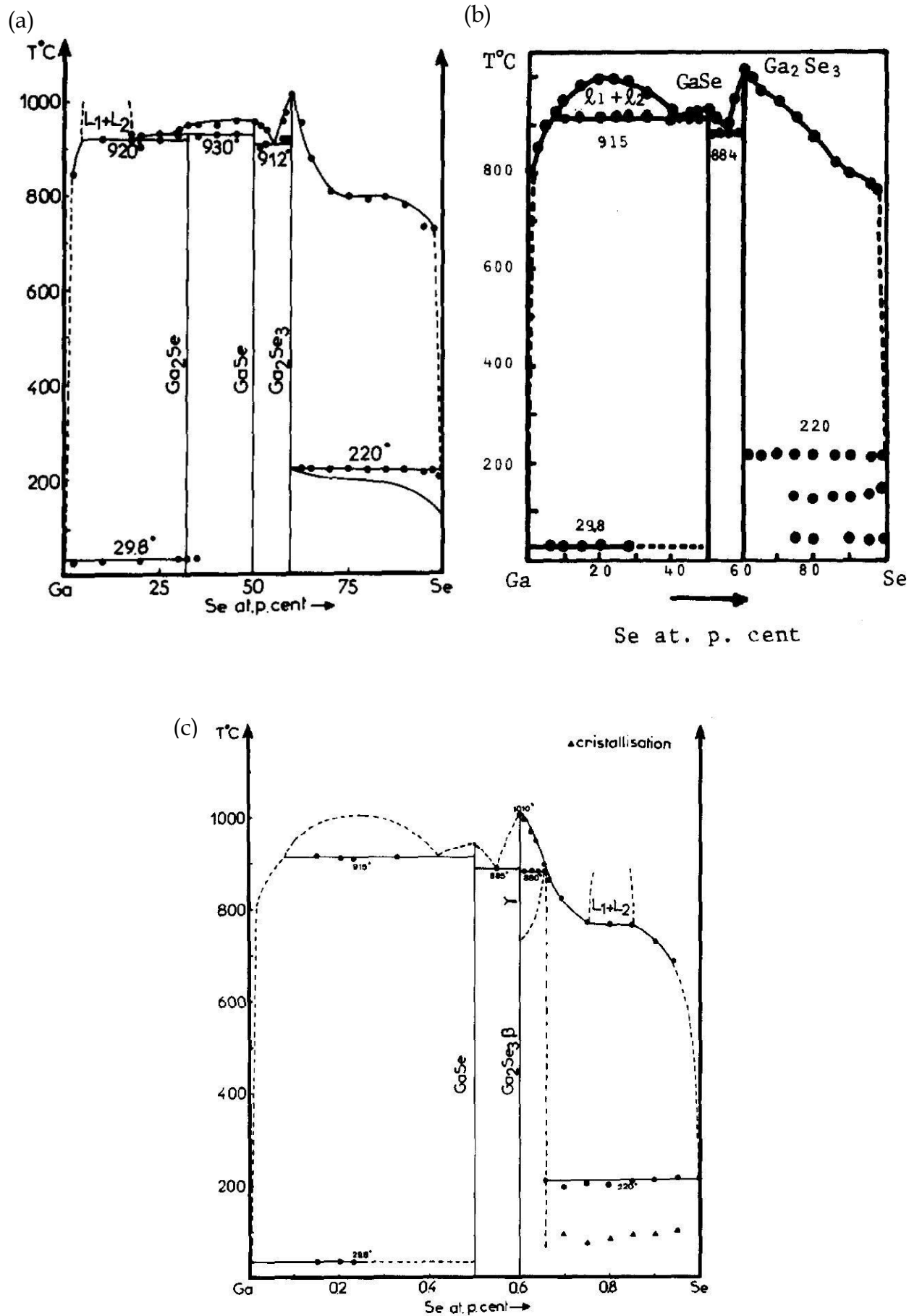


Figure 4.5 : Diagrammes de phases binaires Ga-Se élaborés par a) Rustamov *et al.*² b) Suzuki *et al.*⁶ et c) Ollitrault-Fichet *et al.*⁷

On remarque que les trois auteurs affichent des valeurs différentes pour la température de l'eutectique (Liquide = GaSe + Ga₂Se₃), 912°C², 884°C⁶, et 880°C⁷, ainsi que pour la température de fusion du composé Ga₂Se₃, 1020°C², 1005°C⁶ et 1010°C⁷ respectivement.

Si Dielement *et al.*⁹ ont réussi à identifier quatre phases du composé Ga₂Se₃ (α' , α , β et γ), Palatnik *et al.*¹⁰ ainsi que Borshchevskii¹¹ n'ont isolé que trois phases (α , β et γ). Cependant d'autres auteurs affirment que la phase α n'est pas thermodynamiquement stable et, de ce fait, ne devrait pas apparaître dans le diagramme de phase.⁷ Egalement, les méthodes de synthèse des diverses phases ainsi que leurs domaines thermiques de stabilité varient d'un auteur à l'autre. Les principaux résultats relatés dans la littérature sont résumés dans le tableau 4.1.

Tableau 4.1 : Méthodes de synthèse et structures des différentes phases du composé Ga₂Se₃.

	α'	α	β	γ
Méthode de synthèse	Trempe à partir de 700°C	Refroidissement lent du bain fondu	Recuit de la phase α à 550-600°C ; Recuit de la phase γ	Recuit de la phase β à 800°C ; Trempe du liquide
Domaine de stabilité	Inconnu	Jusqu'à 550/600°C	550/600°C - 790 ou 730°C	730 ou 790 ou 800°C - liquidus
Lacunes cationiques (1/3 des sites du Ga)	Désordonnées	Désordonnées	Ordonnées	Désordonnées
Système cristallin	Pas tout à fait cubique de type blende	Cubique de type blende	-	Cubique de type blende
Superstructure	-	-	Monoclinique Orthorhombique	-
Sous-réseau	-	-	Quadratique Monoclinique Triclinique	-

Le composé Ga₂Se₃ possède une structure de type blende, avec une coordinance tétraédrique et un tiers des sites cationiques vacants. Globalement, les précédentes études s'accordent sur l'existence d'au moins deux phases du composé Ga₂Se₃ : haute-température et basse-température, notées respectivement, comme dans le tableau ci-dessus, γ et β . Cependant, puisque certains auteurs affirment l'existence d'uniquement deux phases, elles

peuvent être retrouvées sous les noms de α pour la phase haute-température et β pour la phase basse-température.⁸ Dans la structure basse-température, $\beta\text{-Ga}_2\text{Se}_3$, les lacunes cationiques sont ordonnées tandis que dans la phase haute-température elles sont désordonnées.

Concernant la structure de la phase ordonnée plusieurs résultats peuvent être rencontrés dans la littérature. Selon Ghémard *et al.*¹² ou encore Ollitraut-Fichet *et al.*⁷, il s'agit d'un sous-réseau quadratique organisé dans une superstructure monoclinique (Figure 4.6).

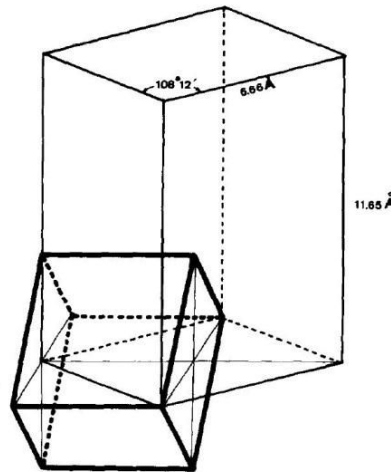


Figure 4.6 : Relation entre la maille quadratique, type blende, du sous-réseau et la maille monoclinique de la superstructure $\beta\text{-Ga}_2\text{Se}_3$.⁷

Lübbbers et Leute ont, quant à eux, identifié deux sous-réseaux, triclinique ou monoclinique, formant la superstructure monoclinique (Figure 4.7).¹³

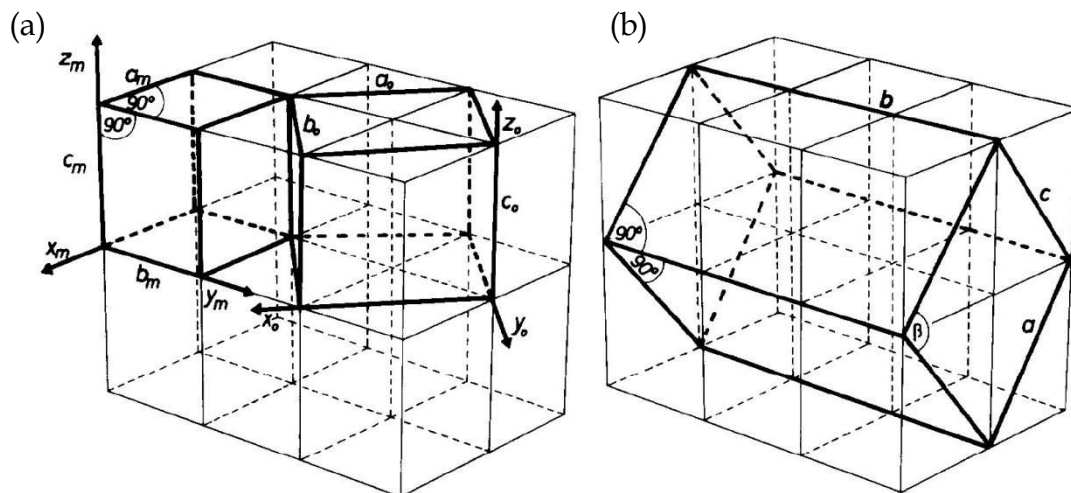


Figure 4.7 : Relations entre a) les mailles des sous-réseaux et b) la maille monoclinique de la superstructure. Les indices o et m font référence à la structure triclinique face-centrée et monoclinique centrée, respectivement.¹³

Egalement, Peressi et Baldereschi ont indexé une maille élémentaire orthorhombique dans le cas de la phase $\beta\text{-Ga}_2\text{Se}_3$ (Figure 4.8).¹⁴

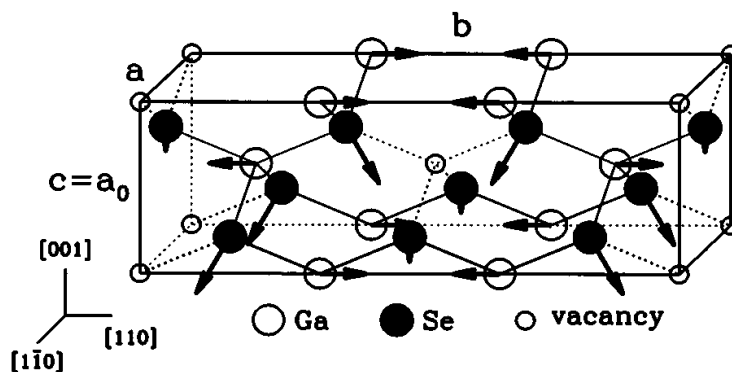


Figure 4.8 : Maille orthorhombique de la phase $\beta\text{-Ga}_2\text{Se}_3$.¹⁴

Dans le cadre de cette thèse, l'analyse par diffraction des rayons X des vitrocéramiques du verre $80\text{GeSe}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{Se}_3$ a permis d'identifier la phase $\beta\text{-Ga}_2\text{Se}_3$ monoclinique. L'objectif du travail décrit dans ce chapitre était donc de synthétiser le composé Ga_2Se_3 avec une structure identique à celle retrouvée dans les vitrocéramiques. Cela permettrait ensuite de quantifier les propriétés mécaniques des cristaux et ainsi appréhender l'évolution de celles-ci au sein des vitrocéramiques.

Toutes les synthèses ont été réalisées dans des ampoules en silice, sous vide, afin d'éviter l'oxydation des éléments. Le gallium (Materion, Etats-Unis, 5N) et le sélénium (Umicore, 5N) bruts, métalliques, ont été introduits en quantités stœchiométriques dans des tubes en silice. Une pompe a ensuite permis de créer le vide dans le montage expérimental. Finalement le tube a été scellé pour obtenir une ampoule contenant les éléments sous vide. Ces préparations sont identiques aux premières étapes de la synthèse classique, par fusion-trempe, de verres de chalcogénures.

4.2.1 Refroidissement du bain fondu en 171 heures

Pour le premier essai de synthèse, 3 g de matière ont été chauffés à $1,5^\circ\text{C}/\text{min}$ jusqu'à 870°C dans un four basculant qui permet une meilleure homogénéisation du bain fondu. Après une dizaine d'heures de palier, le four a été immobilisé en position horizontale et le chauffage a été arrêté afin de laisser l'échantillon refroidir progressivement. En environ 8 heures, l'échantillon avait atteint la température ambiante mais il n'était pas homogène. En effet, les deux éléments, sélénium et gallium, restaient aisément distinguables à l'œil nu. Afin de favoriser l'interaction entre les deux éléments, un nouveau traitement thermique a été réalisé sur le mélange précédemment obtenu. Un four

permettant des chauffes jusqu'à 2100°C a été utilisé. L'échantillon a été progressivement chauffé jusqu'à 1030°C et refroidit en 171 heures jusqu'à température ambiante. Le traitement thermique imposé est schématisé sur la figure 4.9.

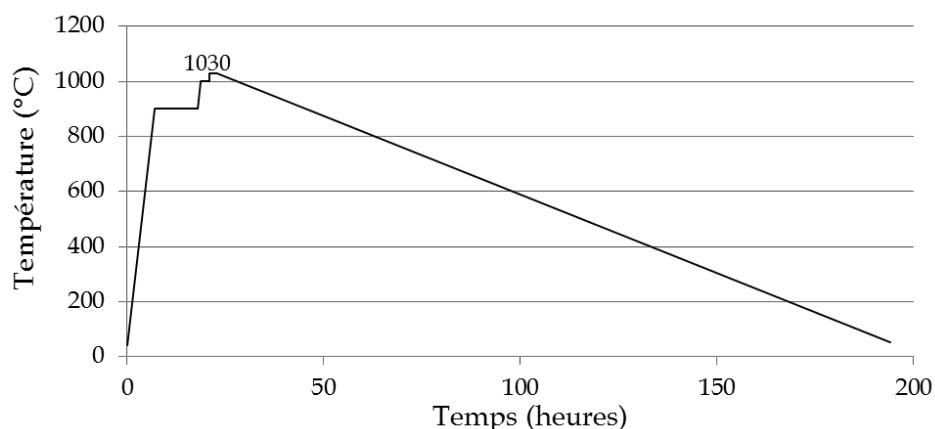


Figure 4.9 : Schéma du traitement thermique.

Les paliers réalisés à 900°C (11 heures), 1000°C (2 heures) et 1030°C (2 heures) ont été prévus afin de favoriser l'interaction entre les deux éléments et ainsi éviter une possible explosion du tube liée aux pressions de vapeur du sélénium. La température maximale de 1030°C est légèrement supérieure à la température de fusion du composé défini Ga_2Se_3 (selon le diagramme de phase de Ollitrault-Fichet *et al.* 7). Le fait d'amener le bain fondu à cette température, pour ensuite le laisser refroidir progressivement, devrait permettre une cristallisation progressive de la phase Ga_2Se_3 . Il est à noter que les synthèses étaient réalisées dans des ampoules en silice ce qui limitait les valeurs fixées de la température. En effet, le producteur des tubes en silice garantit leur stabilité jusqu'à 1100°C , au-delà de cette température, une interaction entre la silice et le sélénium et/ou gallium devenait possible et devait donc être évitée. L'échantillon obtenu à la fin du traitement thermique est présenté sur la figure 4.10.



Figure 4.10 : Composé Ga_2Se_3 refroidi de 1030°C jusqu'à température ambiante en 171 heures.

Le solide synthétisé possède un aspect homogène mais également une structure légèrement poreuse. La face du solide, orientée vers le support en silice, est plutôt lisse, tandis que la

face opposée présente des rugosités. L'analyse de cette seconde face sous microscope optique a mis en évidence une orientation préférentielle dans l'espace des rugosités (Figure 4.11). Cet arrangement régulier peut être le signe d'une cristallisation de la matière. De plus, ce cliché souligne l'homogénéité relativement importante du solide, mais pointe également la présence de quelques inclusions de taille d'une dizaine de microns et de couleur rouge.

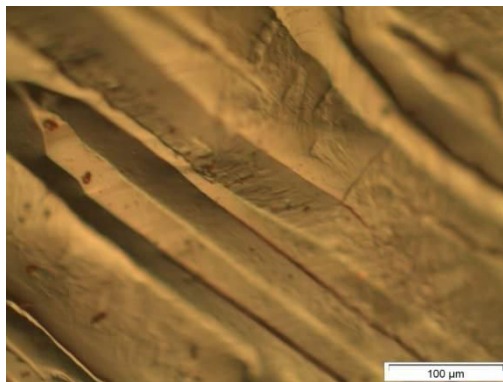


Figure 4.11 : Cliché de microscopie optique du composé Ga_2Se_3 refroidit de 1030°C jusqu'à température ambiante en 171 heures.

Une analyse par diffraction de rayons X a été réalisée pour étudier la nature du solide obtenu. Afin d'éviter toute orientation préférentielle, l'échantillon a été préalablement broyé dans un mortier en agate et l'enregistrement a été réalisé sur de la poudre.

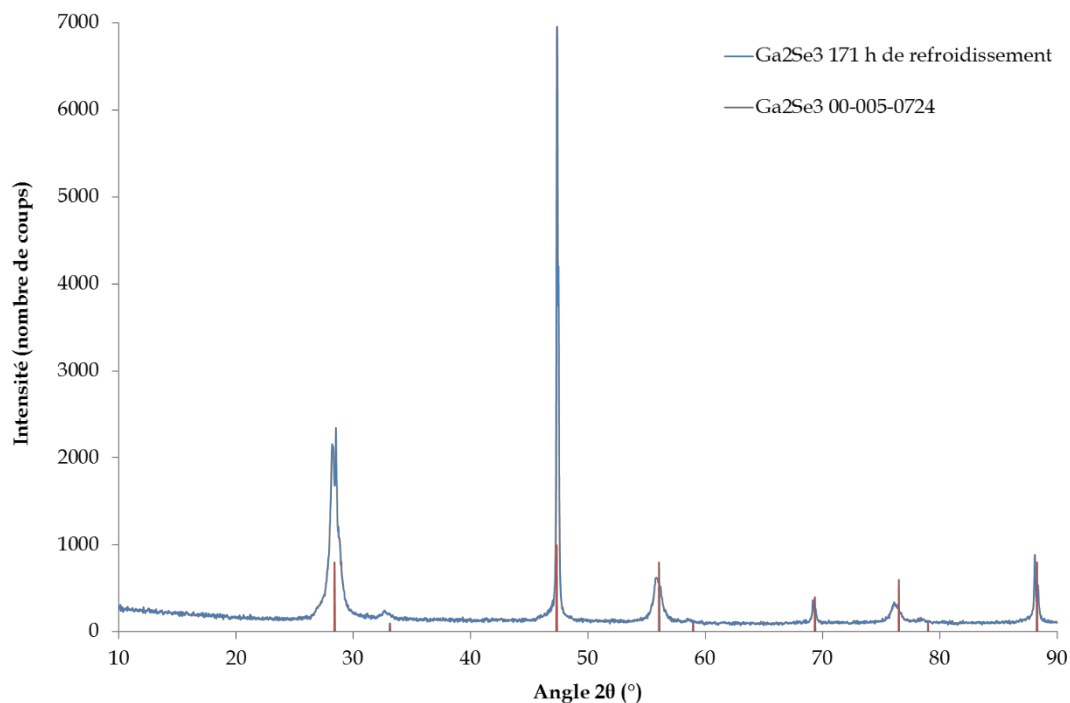


Figure 4.12 : Diffractogramme des rayons X du composé Ga_2Se_3 refroidit de 1030°C jusqu'à température ambiante en 171 heures.

Malgré une certaine inhomogénéité révélée par la microscopie optique, l'analyse par diffraction des rayons X a mis en évidence la présence uniquement de la phase Ga_2Se_3 .

Selon l'indexation réalisée, le composé synthétisé présente une symétrie cubique (Fiche ICDD 00-005-0724). Cependant, la largeur à mi-hauteur (FWHM) des pics est relativement importante et indique une cristallisation incomplète du solide. Par conséquent, une synthèse comportant un refroidissement encore plus lent a été réalisée, afin de favoriser une cristallisation plus aboutie.

4.2.2 Refroidissement du solide en 216 heures

Comme mentionné précédemment, le deuxième essai de synthèse a été réalisé sur le même principe que le premier, à savoir chauffage des éléments et homogénéisation du bain fondu suivis d'un refroidissement progressif. Le traitement thermique imposé est présenté sur la figure 4.13.

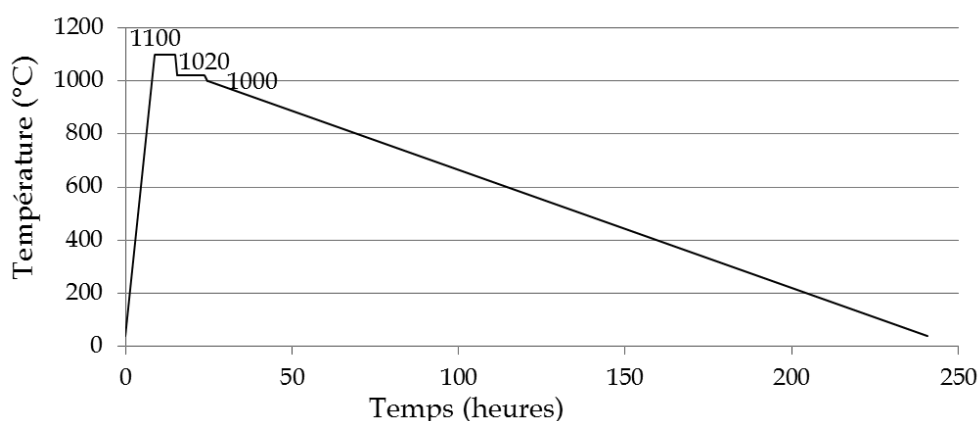


Figure 4.13 : Représentation schématique du traitement thermique.

Comme les clichés de microscopie optique ont mis en évidence une certaine inhomogénéité de l'échantillon précédent, la température de cette nouvelle synthèse a été augmentée afin de favoriser une meilleure interaction entre les deux éléments. Ainsi, le sélénium et le gallium ont été chauffés ($2^\circ\text{C}/\text{min}$) jusqu'à 1100°C et maintenus à cette température pendant 6 heures. Ensuite, le mélange a été amené à la température de 1020°C (température de fusion/solidification du composé Ga_2Se_3 selon le diagramme de phase de Ollitrault-Fichet *et al.*⁷), afin de maîtriser la cristallisation de l'échantillon. Après 8 heures de palier à cette température, le mélange a été refroidi jusqu'à température ambiante en 216 heures. Le solide finalement obtenu est présenté sur la figure 4.14.



Figure 4.14 : Composé Ga_2Se_3 obtenu suite au refroidissement en 216 heures.

Comme dans le cas précédent, la face en contact avec le support en silice reste relativement lisse à la fin de la synthèse tandis que l'autre face présente des aspérités. Le solide semble homogène, présentant la même couleur et le même aspect brillant sur la totalité de sa surface. Il possède également une certaine porosité.

Malgré l'aspect visuel du solide, on peut remarquer sous microscope optique la présence d'inclusions de couleur rouge qui attestent d'une homogénéité incomplète (Figure 4.15). On remarque également une certaine orientation dans l'espace du relief, conséquence de la cristallisation du système.

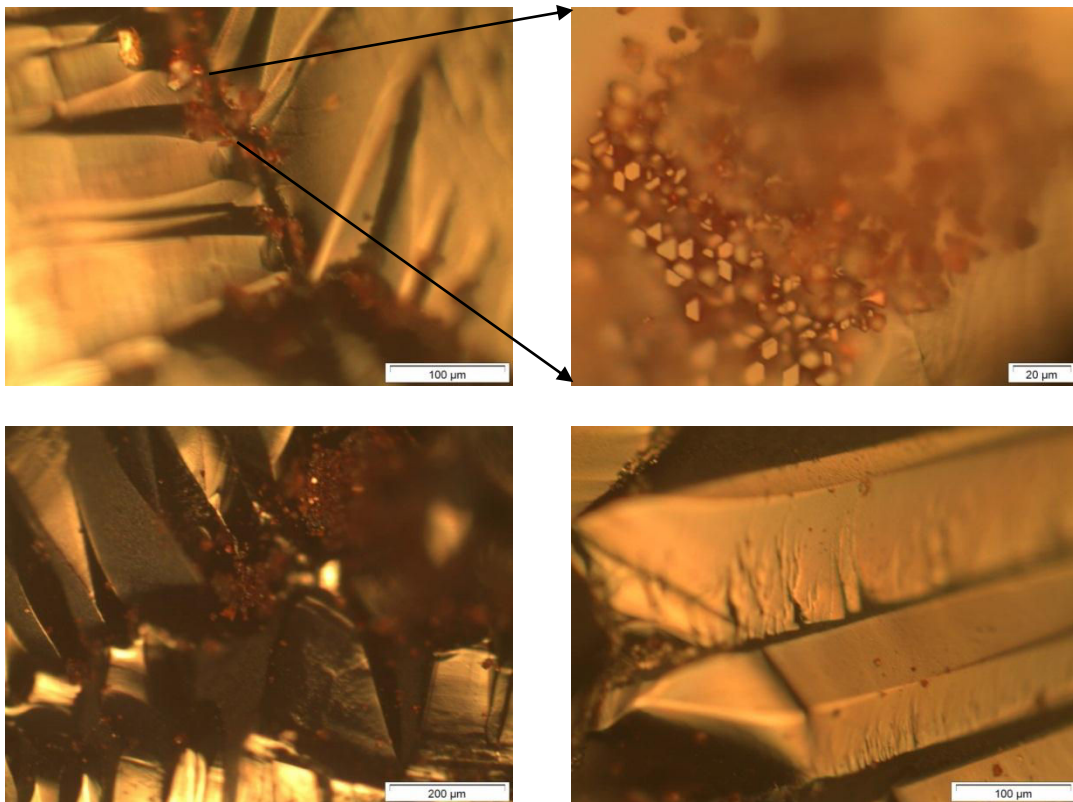


Figure 4.15 : Clichés de microscopie optique du Ga_2Se_3 obtenu suite au refroidissement en 216 heures. Analyse de la face présentant des aspérités.

Le diffractogramme des rayons X, enregistré sur de la poudre, est équivalent à celui obtenu dans le cas du refroidissement du solide en 171 heures (Figure 4.16). La même phase cubique Ga_2Se_3 est retrouvée malgré l'inhomogénéité soulignée par la microscopie optique. Une fois de plus, une FWHM des pics de diffraction relativement importante est enregistrée.

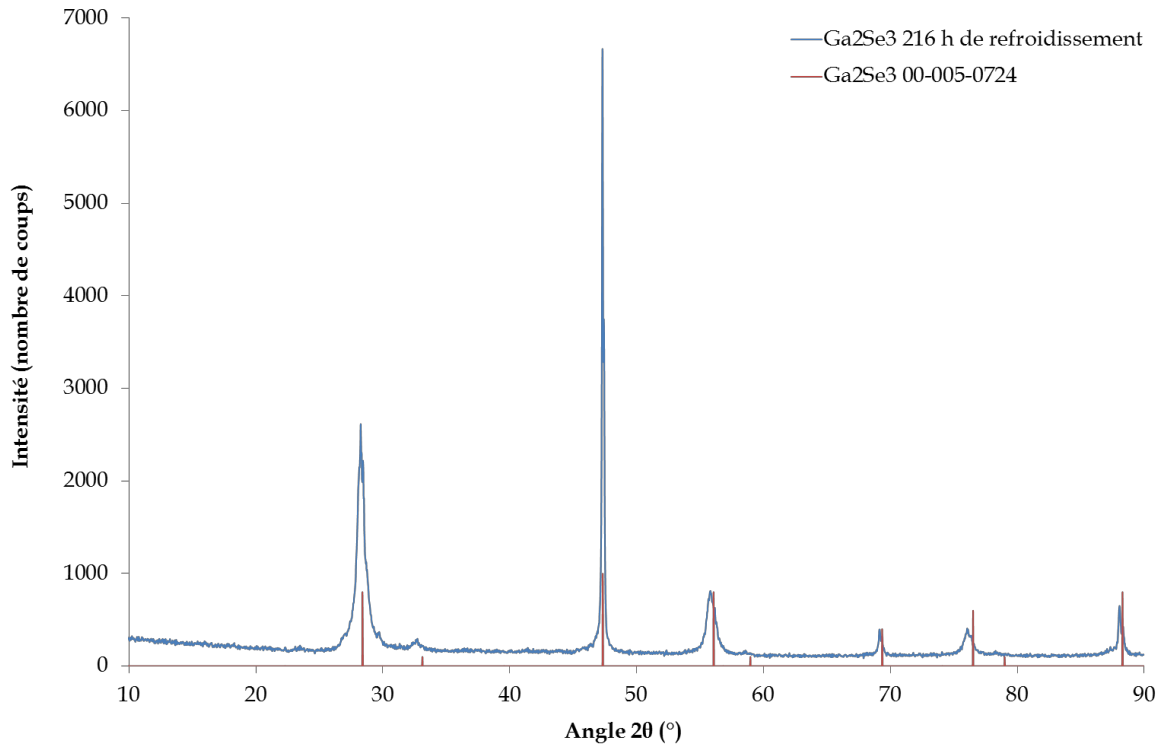


Figure 4.16 : Diffractogramme des rayons X du composé Ga_2Se_3 refroidit de 1020°C jusqu'à température ambiante en 216 heures.

4.2.3 Refroidissement du solide *via* une trempe

Compte tenu des résultats précédents, une approche différente a été établie pour cette troisième synthèse. Les deux éléments, sélénium et gallium, ont été chauffés jusqu'à 1100°C et maintenus à cette température pendant 6 heures dans le but d'homogénéiser au mieux le mélange. Par la suite, la température a été diminuée jusqu'à 1020°C , toujours dans le but de favoriser une cristallisation homogène et progressive de Ga_2Se_3 . Après 2 heures de palier, la température a été diminuée jusqu'à 1000°C . L'échantillon a ensuite été trempé dans l'eau à température ambiante afin d'éviter toute transformation de phase.

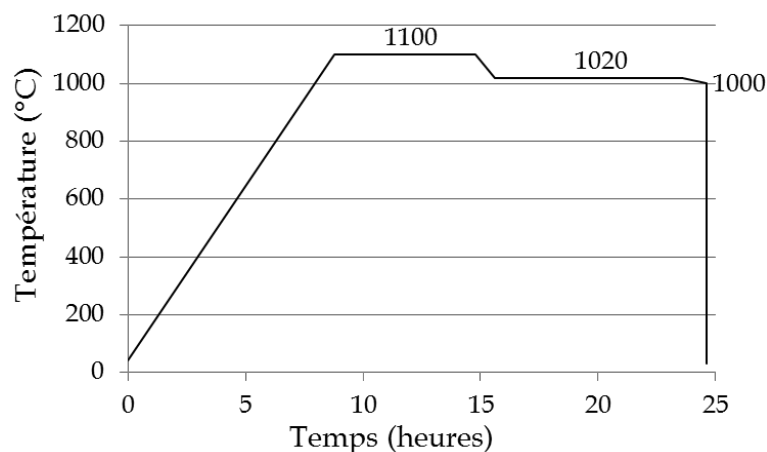


Figure 4.17 : Schéma du traitement thermique.

Comme les deux échantillons synthétisés précédemment, le solide final présente un aspect homogène, une certaine porosité et une face lisse (Figure 4.18). La deuxième face semble plus régulière que dans les deux cas précédents. On peut remarquer à l'œil nu un arrangement linéaire de la matière avec des orientations préférentielles dans l'espace.



Figure 4.18 : Composé Ga_2Se_3 obtenu par trempe dans l'eau à température ambiante.

L'observation sous microscope optique de cette face présente un solide homogène et met en évidence une croissance cristalline dendritique (Figure 4.19). Celle-ci semble plus aboutie que dans les deux cas précédents.

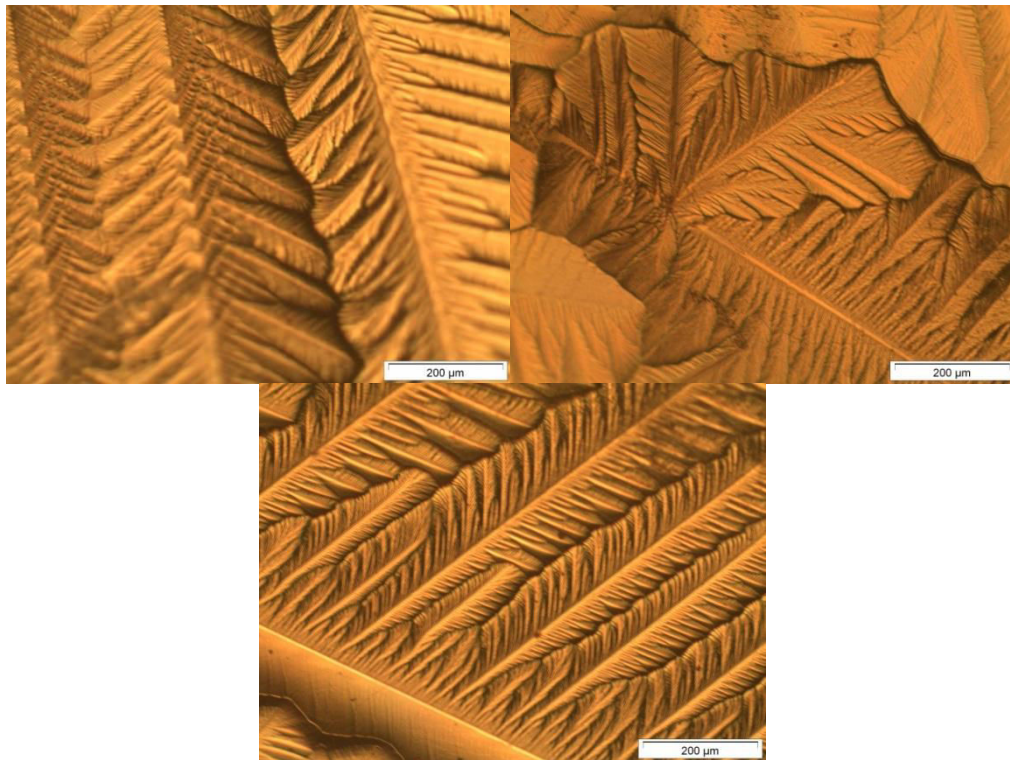


Figure 4.19 : Cristallisation dendritique de la phase Ga_2Se_3 trempée.

En effet, si l'on compare les résultats obtenus grâce aux trois synthèses décrites précédemment, on remarque selon la figure 4.20 que lorsque le temps de refroidissement diminue (en partant de 216 heures et jusqu'à trempe dans l'eau) le degré de cristallisation semble augmenter. Le relief observé sur une des faces du solide semble être de plus en plus régulier. Après le refroidissement pendant 171 heures, on peut distinguer une cristallisation dendritique qui est encore plus fine et plus évidente dans le cas du composé trempé.

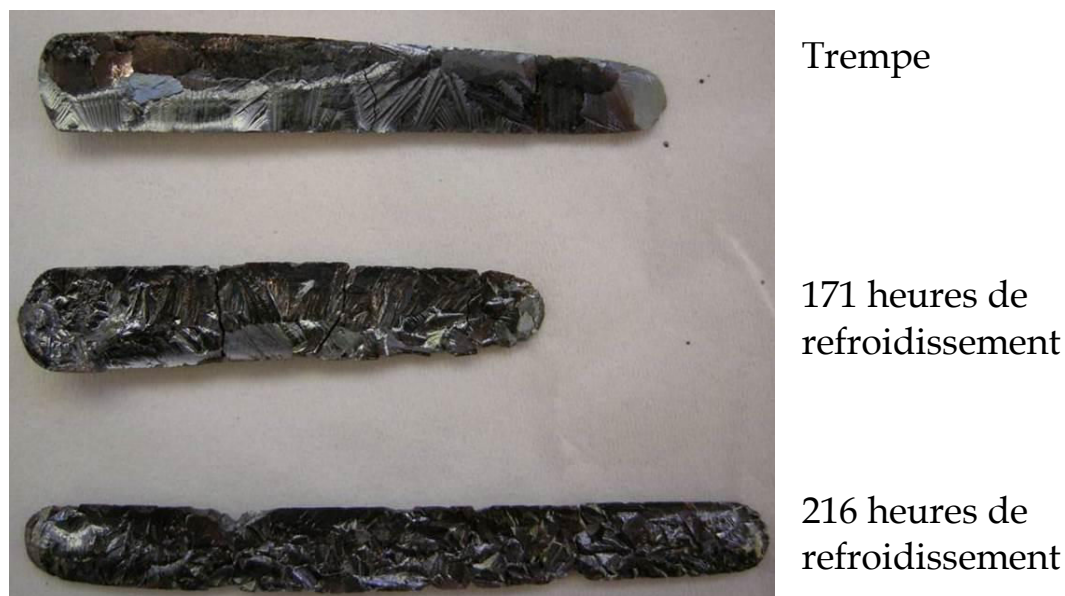


Figure 4.20 : Comparaison des trois échantillons du composé Ga_2Se_3 .

Cependant, le diffractogramme des rayons X de cet échantillon, enregistré sur de la poudre, reste similaire aux enregistrements obtenus dans les deux cas précédents (Figure 4.21). La même phase Ga_2Se_3 cubique est identifiée. Egalement, la largeur à mi-hauteur ainsi que l'intensité des pics sont du même ordre de grandeur dans les trois cas.

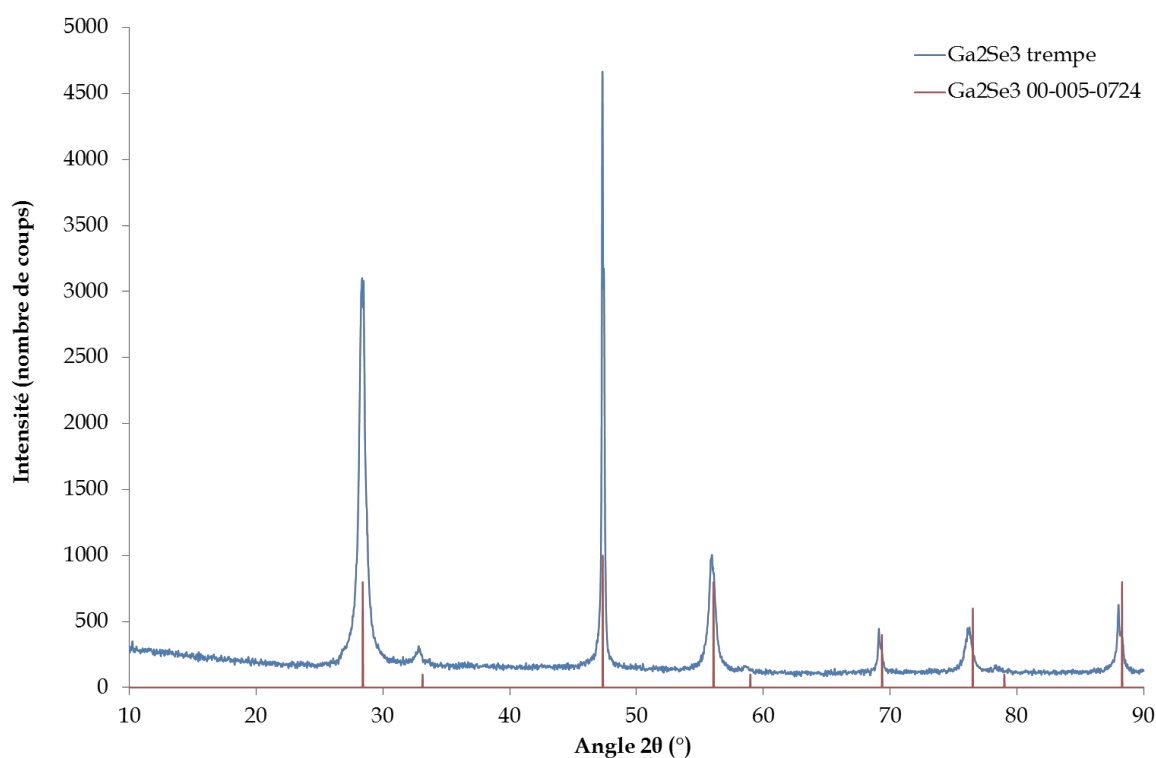


Figure 4.21 : Diffractogramme des rayons X du composé Ga_2Se_3 refroidi de 1000°C par une trempe dans l'eau à température ambiante.

4.2.4 Trempe et recuit du solide

Le refroidissement du solide *via* une trempe dans l'eau a permis d'obtenir le composé Ga₂Se₃ cristallisé. Cependant, le diffractogramme respectif a mis en évidence la largeur à mi-hauteur relativement importante des pics. Ainsi, afin d'améliorer la cristallisation du solide, une étape supplémentaire de recuit a été envisagée. Un tel mode opératoire a déjà fait l'objet d'une étude précédente, réalisée par D. Lübbers et V. Leute.¹³ Selon leurs travaux, le solide doit être trempé directement après la cristallisation du bain fondu, et ensuite recuit entre 550 et 600°C pendant une durée prolongée. Grâce à une analyse cristallographique très complète, ils ont mis en évidence la formation du composé β -Ga₂Se₃ monoclinique. Cette étude a été par la suite employée pour la mise en place de la fiche ICDD 00-044-1012.

Pour tester le nouveau mode opératoire, 5 g de mélange Ga-Se ont été utilisés. Le sélénium et le gallium, pesés en quantités stœchiométriques, ont été chauffés (1,5°C/min) jusqu'à 1100°C et maintenus à cette température pendant 10 heures. La température a ensuite été diminuée jusqu'à 950°C et maintenue pendant 12 heures afin de favoriser la cristallisation du composé Ga₂Se₃. Ensuite, la température a été diminuée avec une rampe de 0,5°C/min jusqu'à 880°C. Après 30 minutes de palier à cette température, le solide a été trempé dans l'eau. Il a ensuite été soumis à un recuit à 550°C pendant 840 heures.

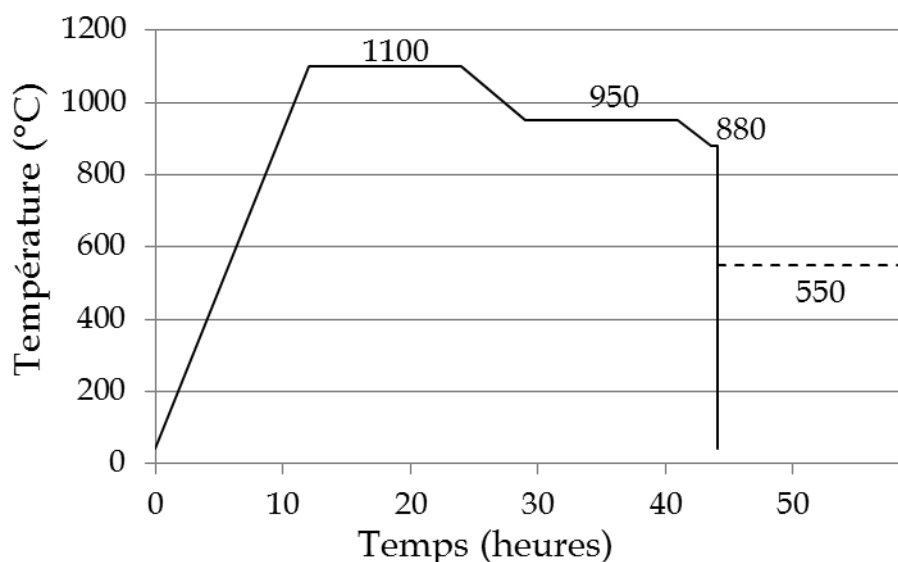


Figure 4.22 : Schéma du traitement thermique.

L'échantillon récupéré à la fin du traitement thermique est présenté sur la figure 4.23.



Figure 4.23 : Composé Ga_2Se_3 trempé à partir de 880°C et recuit à 550°C pendant 840 heures.

Contrairement aux solides obtenus précédemment, l'échantillon affiche un aspect beaucoup moins brillant et une coloration marron, voire rouge brique, alors que les solides précédents étaient gris-noirs. L'augmentation de la quantité de matière n'a pas permis de diminuer le taux de porosité du solide qui est vraisemblablement due à la méthode de synthèse sous vide. Le cliché obtenu par microscopie optique (Figure 4.24) a mis, une fois de plus, en évidence une inhomogénéité du solide traduite par la présence d'inclusions rouges.

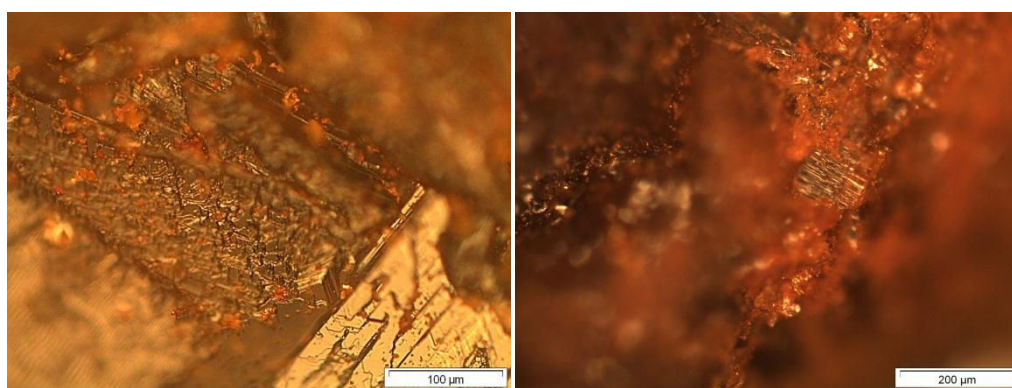


Figure 4.24 : Composé Ga_2Se_3 obtenu par trempe et recuit à 550°C pendant 840 heures.

Contrairement aux trois échantillons précédents qui présentaient une symétrie cubique, la diffraction des rayons X, réalisée toujours sur de la poudre, a permis, cette fois, d'identifier la phase Ga_2Se_3 monoclinique (Figure 4.25). Rappelons que la phase identifiée dans la vitrocéramique du verre $80\text{GeSe}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{Se}_3$ est également monoclinique. Par ailleurs, les fiches 01-076-0975 et 00-044-1012 utilisées pour l'indexation respective de la vitrocéramique et du composé cristallins, sont équivalentes, la première étant une fiche calculée et la seconde une fiche expérimentale. On peut noter également la FWHM très réduite et l'intensité très élevée des pics, ce qui atteste d'un niveau de cristallisation très avancé. Compte tenu de tous ces résultats, ce dernier échantillon a été utilisé pour l'étude de propriétés mécaniques de la phase cristalline Ga_2Se_3 .

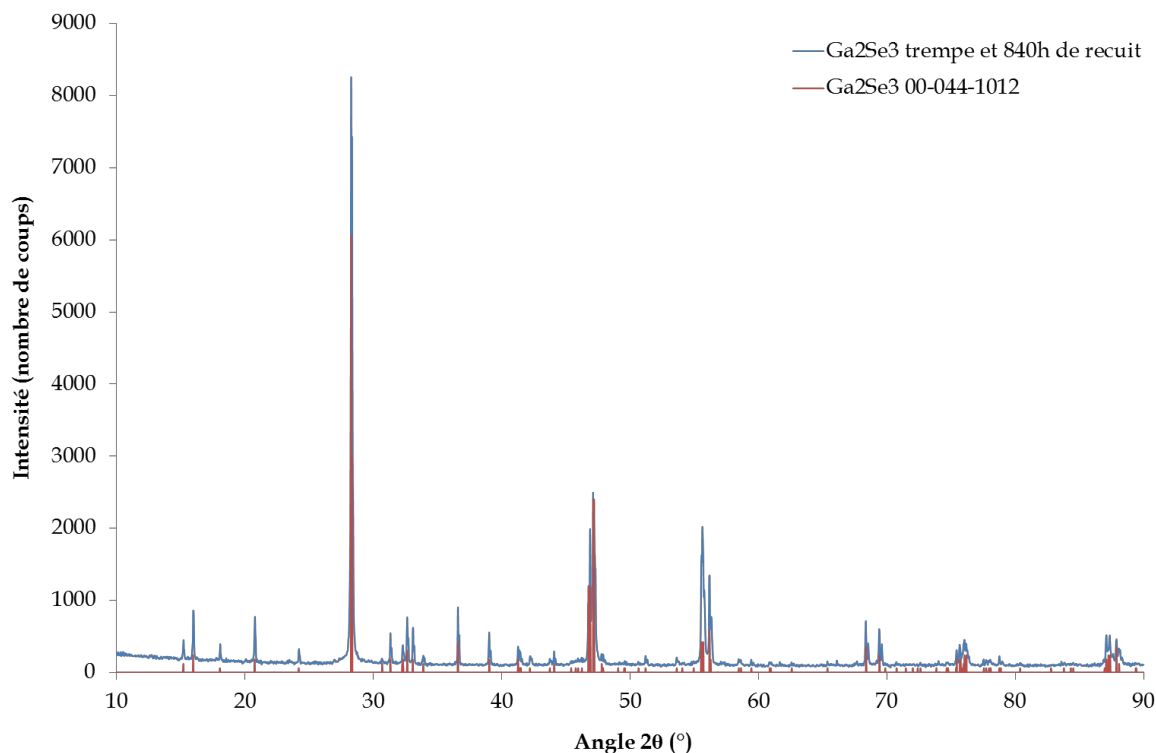


Figure 4.25 : Diffractogramme des rayons X du composé Ga_2Se_3 refroidi de 880°C par une trempe et recuit à 550°C pendant 840 heures.

4.3 Synthèse de la phase cristalline GeSe_2

Le composé GeSe_2 a été largement étudié, autant sous sa forme cristalline que sous sa forme amorphe. La plupart des travaux ont porté sur l'étude de la structure et des propriétés optiques du cristal¹⁵⁻¹⁹ et du verre.²⁰⁻²⁸ Une structure en couches de la phase cristalline a été mise en évidence. En effet, le composé GeSe_2 est constitué de tétraèdres GeSe_4 dont la moitié sont liés par les sommets et l'autre moitié, par les arêtes.²⁹ Cet arrangement confère une structure bidimensionnelle au solide (Figure 4.26).

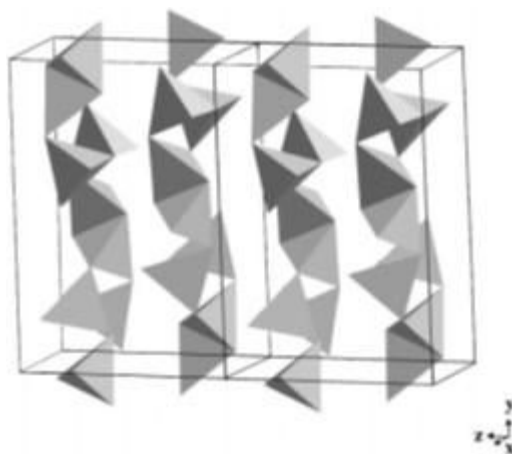


Figure 4.26 : Tétraèdres GeSe_4 organisés en une structure en couches.³⁰

Cependant, les diverses études présentent un désaccord concernant la structure du réseau cristallin du composé GeSe₂. Von Dittmar et Schafer ont reporté une structure monoclinique avec un groupe d'espace $P_2 1/c$ et les paramètres de la maille $a = 7,016 \text{ \AA}$, $b = 16,796 \text{ \AA}$, $c = 11,831 \text{ \AA}$.³¹ Quelques études ont pointé un réseau pseudo-orthorhombique avec les paramètres de la maille élémentaire $a = 7,037 \text{ \AA}$, $b = 16,821 \text{ \AA}$ et $c = 11,826 \text{ \AA}$.^{18,19,32} Le groupe d'espace n'a pas pu en être déduit. Egalement, une structure orthorhombique peut être rencontrée.¹⁸ Une explication apportée par Nikolic et Chamberlain à ce désaccord est la distorsion du solide, relativement ductile, au moment de sa préparation pour l'enregistrement DRX.¹⁸ Ce débat est, par ailleurs, alimenté par les nombreuses études qui portent sur l'évolution de la structure cristalline du GeSe₂ sous l'action de la compression.^{30,33,34} Ces travaux ont, en effet, permis d'isoler le composé GeSe₂ avec différentes structures cristallographiques. Selon le diagramme de phase T - P (Figure 4.27), à pression normale ($\sim 1 \text{ atm} \approx 10^{-4} \text{ GPa}$) le composé GeSe₂ possède uniquement la structure monoclinique.³⁰ Sous l'action de la compression la forme quadratique apparaît et, à une pression légèrement inférieure à 1 GPa, les deux structures, monoclinique et quadratique, coexistent. Si la pression continue à augmenter, la totalité de la forme monoclinique est transformée en forme quadratique. A des pressions encore plus élevées, la structure orthorhombique est obtenue.

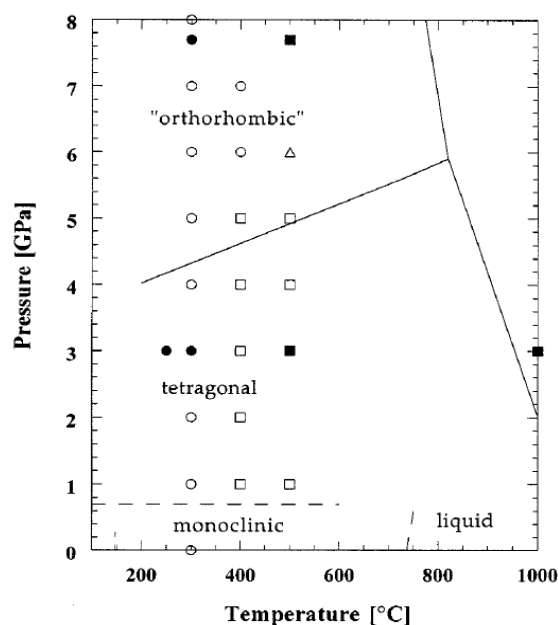


Figure 4.27 : Diagramme de phase T - P du composé GeSe₂.³⁰

Cependant, certains auteurs affirment l'existence à pression normale de deux formes polymorphiques : de haute et de basse température.^{29,35-37} La forme haute-température se présente avec une couleur jaune-orange³⁸ et possède la structure en couche décrite plus

haut. La forme basse-température serait constituée de tétraèdres liés par les sommets, organisés en chaînes selon les directions $(0\ 0\ 1)$ et $(1\ 0\ 1)$.¹⁵ Selon certaines études, la transition de la phase basse-température vers la phase haute-température aurait lieu entre 300 et 400°C.³⁸ Une autre étude mentionne plutôt le domaine 325 - 425°C.¹⁵

Une autre discorde concerne la T_g de la phase amorphe du composé GeSe₂. Selon Petkov *et al.*²⁵, celle-ci se trouve aux environs de 660 K ($\sim 387^\circ\text{C}$), tandis que Minaev³⁶ la situe entre 335 et 392°C. En même temps, le recuit du verre à 325°C pourrait, selon Inoue, conduire à la cristallisation de forme basse-température.¹⁵ Pour aboutir à la forme haute-température il faudrait recuire le solide amorphe à 425°C.

Compte tenu des informations divergentes trouvées dans la littérature, deux stratégies différentes ont été employées pour la synthèse du composé GeSe₂. Dans les deux cas, les éléments de départ ont été fondus pour favoriser leur interaction. La première stratégie prévoyait ensuite une trempe du bain fondu suivie d'un recuit du solide. Le second mode opératoire consistait à refroidir lentement le bain fondu pour que les atomes aient le temps de former un réseau cristallin.

Les synthèses de la phase cristalline GeSe₂ ont été réalisées de la même manière que celles de la phase Ga₂Se₃, sous vide, en ampoule de silice. Des quantités stoechiométriques de germanium (Umicore, 5N) et de sélénium (Umicore, 5N) bruts, métalliques, ont été utilisées à chaque fois.

4.3.1 Trempe du bain fondu et recuit du solide

Pour la première synthèse, l'ampoule en silice, avec 3 g de matière, a été chauffée (2°C/min jusqu'à 850°C) dans un four basculant qui facilite l'homogénéisation du mélange. Le bain fondu, maintenu une dizaine d'heures à 850°C, a ensuite été trempé. L'échantillon obtenu est présenté sur la figure 4.28.

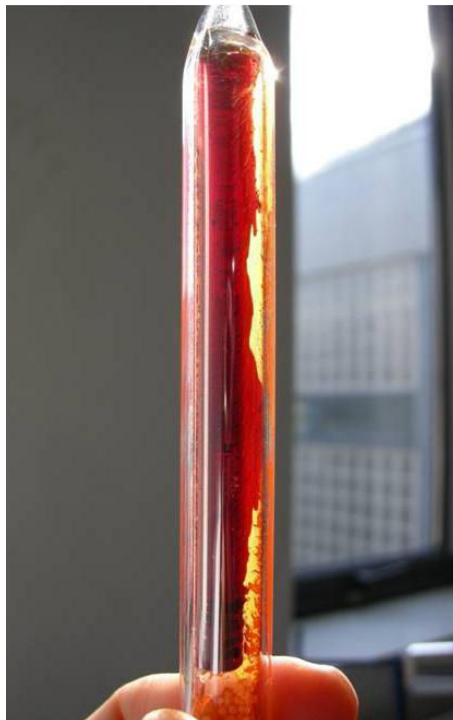


Figure 4.28 : Composé GeSe_2 trempé à partir de 850°C .

Le solide affiche une brillance et une homogénéité typique d'un état vitreux, avec même une transparence dans le visible. Afin d'éviter toute oxydation et contamination du solide, celui-ci a été gardé dans l'ampoule en silice pendant l'étape de recuit. En conséquence, aucune analyse (DSC ou DRX), qui pourrait confirmer la structure amorphe du solide, n'a pu être réalisée.

Puisque la structure du composé GeSe_2 , ainsi que ses différentes températures caractéristiques (température de passage de la forme basse-température vers la forme haute-température, T_g de la phase amorphe) sont sujet de discordes, le choix de la température de recuit s'est arrêté sur 380°C . Il s'agit de la température à laquelle le verre $80\text{GeSe}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{Se}_3$ a été recuit pour obtenir des vitrocéramiques. Ce recuit avait mis en évidence la cristallisation des deux phases Ga_2Se_3 et GeSe_2 (*Chapitre 3 : Vitrocéramiques de chalcogénures*). Ainsi, le fait de recuire le composé GeSe_2 trempé à 380°C devrait permettre d'aboutir à un solide avec une structure proche de celle obtenue dans les vitrocéramiques. Le solide ainsi obtenu après 368 heures à 380°C de recuit est présenté sur la figure 4.29.



Figure 4.29 : Composé GeSe_2 trempé et recuit pendant 368 heures à 380°C .

On peut remarquer l'aspect céramisé du solide qui a perdu sa brillance et sa transparence dans le visible. De plus, on peut distinguer à différents endroits la présence de particules de faible taille et de couleur jaune. Rappelons que le produit commercial présente également une coloration jaune. L'observation sous microscope optique des parties rouges et jaunes du solide a mis en évidence la présence d'une multitude de cristaux orientés dans toutes les directions de l'espace (Figure 4.30). Ils présentent une forme allongée de bâtonnet et une longueur moyenne d'environ $10\ \mu\text{m}$.

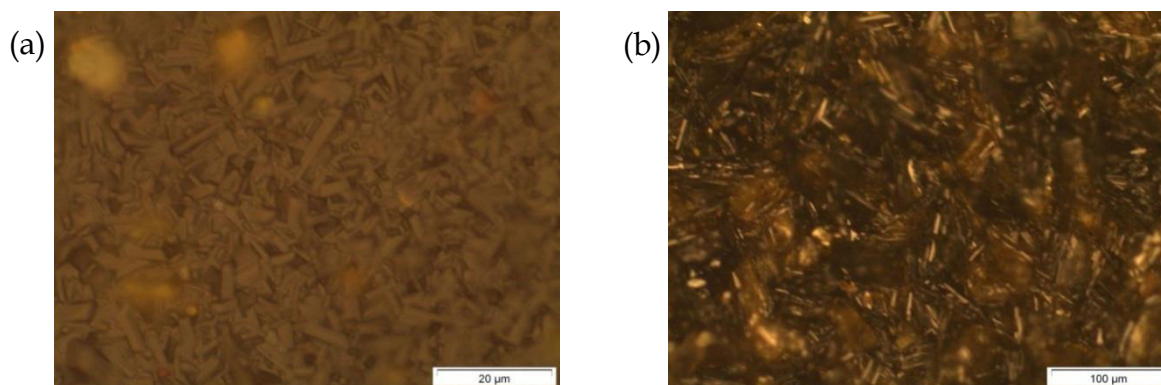


Figure 4.30 : Composé GeSe_2 trempé et recuit pendant 368 heures à 380°C : a) zone rouge, b) particules jaunes.

Pour réaliser l'analyse par diffraction des rayons X l'échantillon a été broyé afin d'obtenir une poudre. Le diffractogramme enregistré (Figure 4.31) a mis en évidence la présence d'un mélange de phases amorphe et cristalline. En effet, on retrouve d'une part une ligne de base et des halos typiques d'une phase amorphe et d'autre part, des pics fins et bien définis caractéristiques d'une phase cristalline. Les pics observés ont permis d'identifier la phase GeSe_2 monoclinique, identique à celle retrouvée dans la vitrocéramique du verre $80\text{GeSe}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{Se}_3$ (fiche ICDD 00-030-0595).

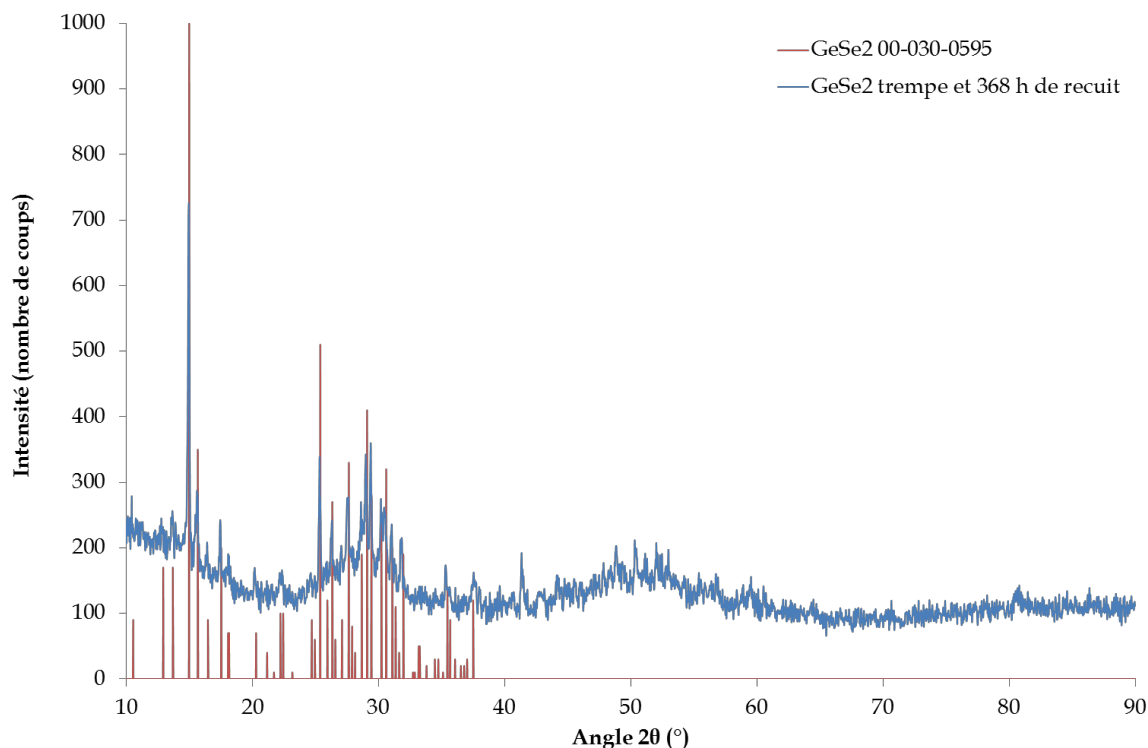


Figure 4.31 : Diffractogramme du composé GeSe_2 trempé et recuit pendant 368 heures.

Afin de rendre la cristallisation du solide plus aboutie, le recuit de l'échantillon a été prolongé. Pour ce faire, l'échantillon a été légèrement broyé afin d'augmenter la surface de contact et d'homogénéiser le mélange des phases amorphe et cristalline. Des morceaux d'une taille moyenne de 2 mm ont été renfermés dans une ampoule en silice sous vide et recuits pendant 384 heures additionnelles à 380°C .

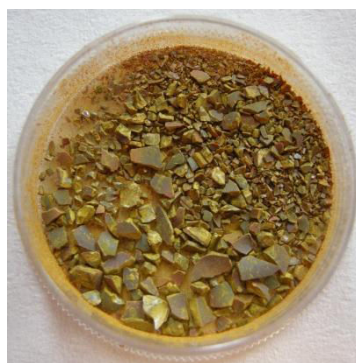


Figure 4.32 : Echantillon obtenu après 752 heures de recuit à 380°C .

On remarque que l'échantillon qui était rouge après un premier recuit est devenu jaune après le recuit supplémentaire. L'observation du solide sous microscope optique a mis en évidence son inhomogénéité. Les cristaux rouges semblent être recouverts par une fine couche de cristaux jaunes.

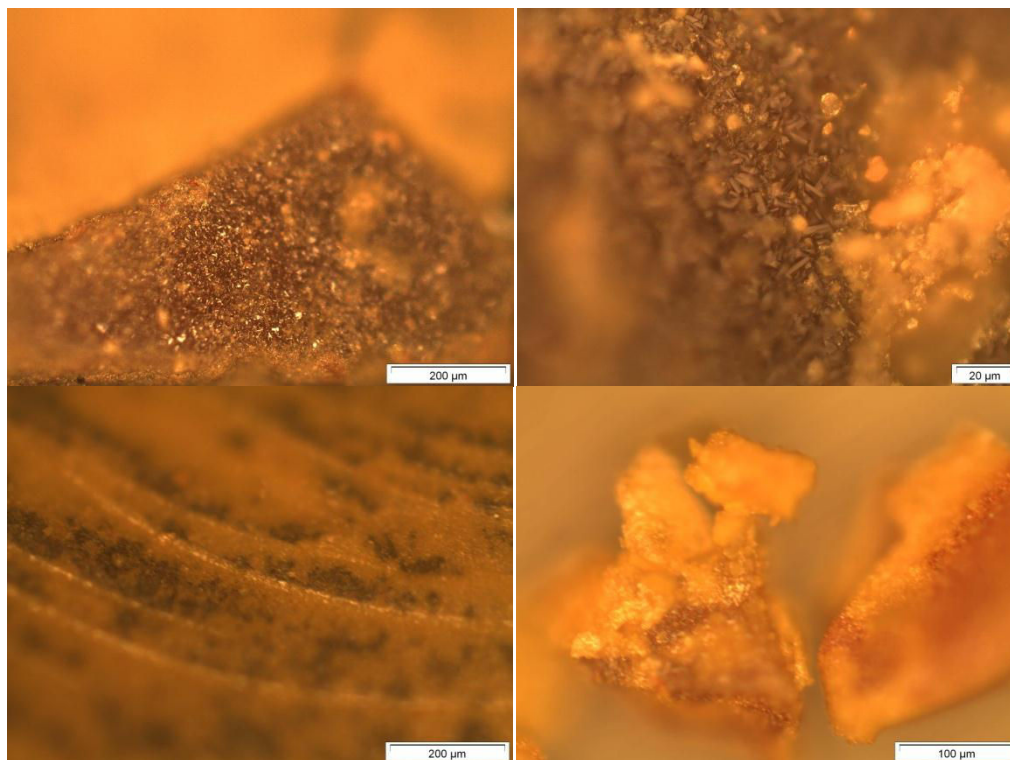


Figure 4.33 : Clichés de microscopie optique du composé GeSe_2 trempé et recuit pendant 752 heures.

Afin de soumettre l'échantillon à une étude par diffraction des rayons X, celui-ci a été mis sous forme de poudre par broyage dans un mortier en agate. Le diffractogramme obtenu est présenté sur la figure 4.34.

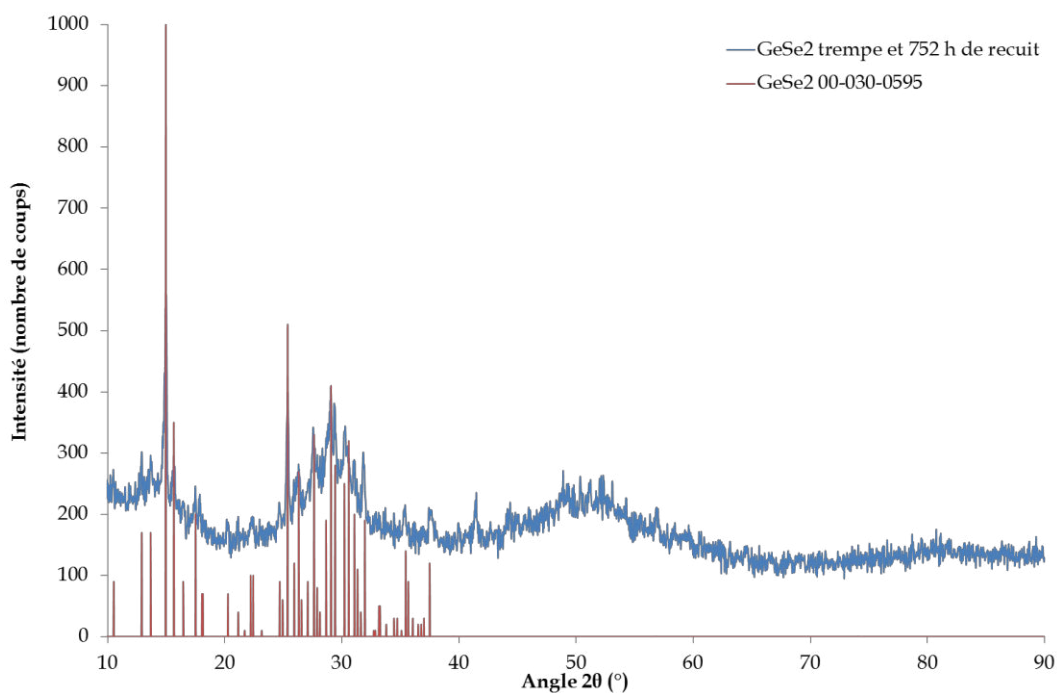


Figure 4.34 : Diffractogramme du composé GeSe_2 trempé et recuit pendant 752 heures.

Selon ce diffractogramme, le solide obtenu est constitué d'un mélange de phase cristalline, GeSe_2 , et d'une phase amorphe. En effet, comme dans le cas précédent, on retrouve

quelques pics de diffraction et des halos typiques d'une structure amorphe. Ce résultat indique un traitement thermique insuffisant soit à cause d'une durée trop courte, soit à cause d'une température trop basse.

Par ailleurs, on peut remarquer que l'intensité des pics enregistrés après 752 heures de recuit est légèrement inférieure à celle des pics obtenus après 368 heures de recuit. Cette observation peut avoir plusieurs explications. Premièrement, il faut prendre en compte l'inhomogénéité de la cristallisation de l'échantillon qui commence, probablement, en surface. Deuxièmement, avant de prolonger le recuit, l'échantillon a été légèrement broyé pour obtenir des morceaux de faible taille. Cela permettait d'augmenter la surface de l'échantillon et de rendre le traitement thermique plus homogène. Cette manipulation a également pu diminuer la taille des cristaux existants et ainsi abaisser l'efficacité du premier recuit. Finalement, la préparation du solide par broyage dans un mortier peut également conduire à la diminution de la taille des cristaux ayant pu croître durant le traitement thermique.

4.3.2 Refroidissement lent

La seconde synthèse a également été réalisée sur 3 g de matière. Les éléments de départ ont été chauffés avec une rampe de $2^\circ\text{C}/\text{min}$ jusqu'à 850°C et le bain fondu a été maintenu à cette température pendant une dizaine d'heures. A la fin de ce palier, le four de synthèse basculant a été immobilisé dans une position horizontale. Le chauffage a été arrêté et l'échantillon laissé refroidir, en moins de 7 heures, jusqu'à température ambiante. Le solide ainsi obtenu est illustré sur la figure 4.35. Il présente un aspect inhomogène, avec une couleur jaune prédominante, comme la couleur du produit commercial. Cependant, certaines régions du solide possèdent une couleur grise, signe d'un traitement thermique inhomogène, probablement dû à un refroidissement trop rapide. On peut également noter une légère transparence dans le visible de certaines parties du solide.



Figure 4.35 : Composé GeSe_2 refroidi progressivement à partir de 850°C .

Les clichés obtenus par microscopie optique (Figure 4.36) mettent en évidence un solide avec un aspect visuel homogène. Dans certains endroits, la matière semble s'organiser dans des formes géométriques régulières, indiquant ainsi une nature cristalline du solide.

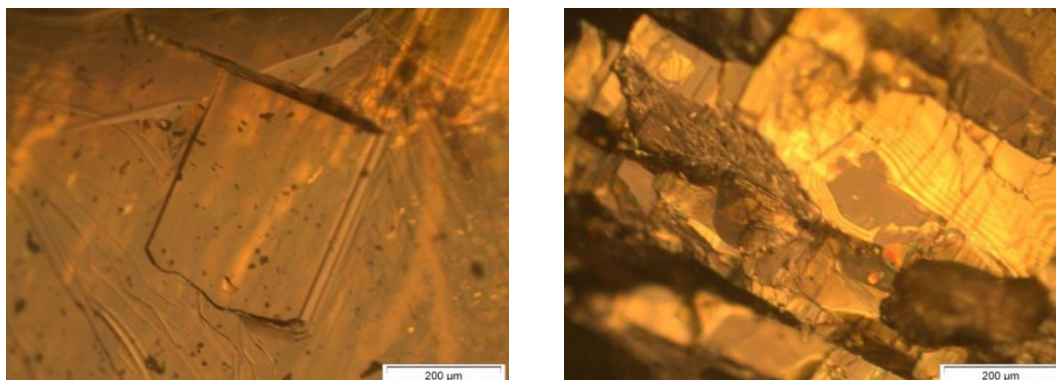


Figure 4.36 : Composé GeSe_2 refroidi progressivement à partir de 850°C .

Afin de réaliser l'analyse par diffraction des rayons X, l'échantillon a été broyé dans un mortier en agate. Le diffractogramme obtenu, présenté sur la figure 4.37, a confirmé la cristallisation de la phase GeSe_2 monoclinique et a souligné l'intensité relativement importante et la FWHM réduite des pics de diffraction.

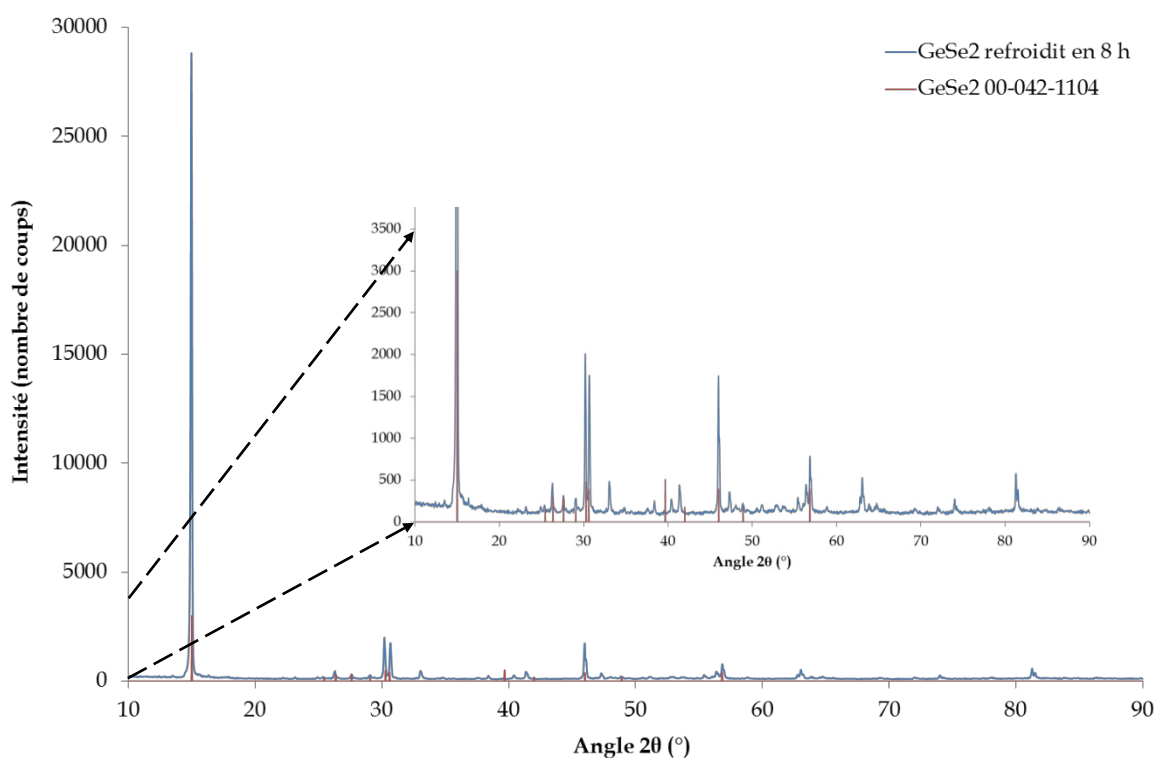


Figure 4.37 : Diffractogramme du composé GeSe_2 synthétisé par refroidissement lent ($\sim 2^\circ\text{C}/\text{min}$) du bain fondu à partir de 850°C .

La fiche ICDD 00-042-1104, qui a permis d'identifier le composé GeSe_2 , est une fiche indexée. Elle est, par ailleurs, équivalente à la fiche calculée qui a permis de retrouver ce même composé GeSe_2 dans la vitrocéramique du verre $80\text{GeSe}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{Se}_3$. De plus, l'analyse du diffractogramme a mis en évidence une orientation préférentielle de la maille élémentaire selon la direction $(0\ 0\ l)$ et a indiqué la présence d'une structure en couche du solide. Ce dernier résultat peut être appuyé par l'observation faite lors du broyage du solide. Durant cette manipulation, il a été constaté que les particules du solide n'étaient pas éclatées sous l'action du piston pour former une poudre, mais plutôt écrasées pour former des paillettes (Figure 4.38).



Figure 4.38 : Composé GeSe_2 préparé pour l'enregistrement DRX par broyage en mortier d'agate.

Afin d'obtenir un solide plus homogène et avec une forme plus adaptée aux éventuelles mesures mécaniques, la synthèse précédente a été refaite avec une température de synthèse supérieure. Le germanium et le sélénium ont été chauffés avec une rampe de $2^\circ\text{C}/\text{min}$ jusqu'à 900°C dans un four basculant. Après un palier d'une douzaine d'heures à cette température, le four a été immobilisé en position verticale afin de favoriser la formation d'un solide plus compact que précédemment. Le chauffage a été arrêté et l'échantillon a subi un refroidissement jusqu'à température ambiante en environ 7 heures. L'échantillon obtenu est présenté sur la figure 4.39 et affiche un aspect relativement homogène. Cependant, on peut remarquer deux colorations du solide : jaune et orange.



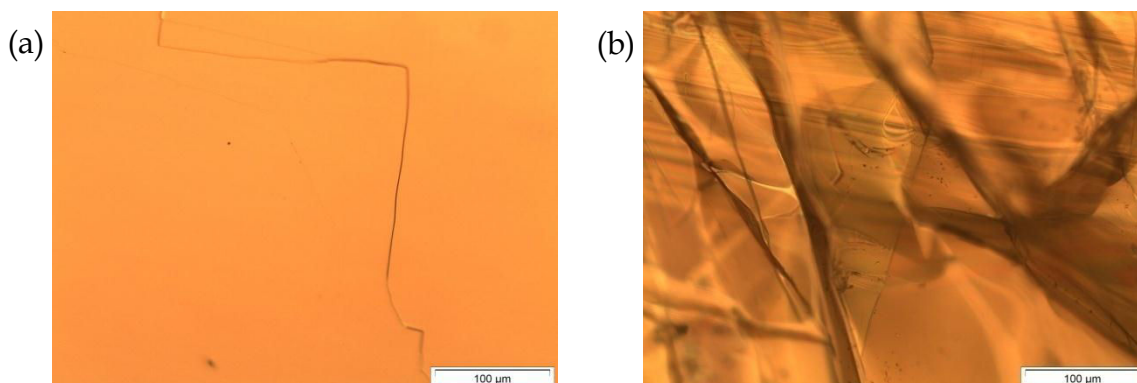
Figure 4.39 : Composé GeSe_2 obtenu par refroidissement lent du bain fondu à partir de 900°C .

Par ailleurs, le solide obtenu est relativement mou et facilement manipulable. Des feuillets plus ou moins fins ont été clivés (Figure 4.40), confirmant ainsi le précédent résultat de l'analyse DRX, selon lequel, ce composé présente une structure en couches.

Figure 4.40 : Structure en couches du composé GeSe_2 .

On observe un échantillon de couleur orange présentant une épaisseur de $0,14 \pm 0,02$ mm et un échantillon de couleur jaune, extrêmement fin, dont l'épaisseur est difficile à estimer. La couleur orange est ainsi due à la superposition d'une multitude de couches extrêmement fines de couleur jaune.

Les clichés obtenus par microscopie optique des deux échantillons mettent en évidence leur homogénéité. On peut également noter la finesse et la souplesse de l'échantillon jaune, très fin.

Figure 4.41 : Clichés de microscopie optique des échantillons GeSe_2 a) plus épais ($0,14 \pm 0,02$ mm) et b) plus fin.

Compte tenu de leur transparence dans le visible, la transmission optique de ces deux échantillons a été analysée (Figures 4.42 et 4.43). Selon la figure 4.42 on observe que le composé GeSe_2 est transparent dans un large domaine du spectre électromagnétique. En effet, sa fenêtre de transmission s'étale du visible jusqu'à l'infrarouge lointain. Selon Nikolic et Chamberlain, la coupure multiphonon du composé GeSe_2 intervient vers $30 \mu\text{m}$.¹⁸

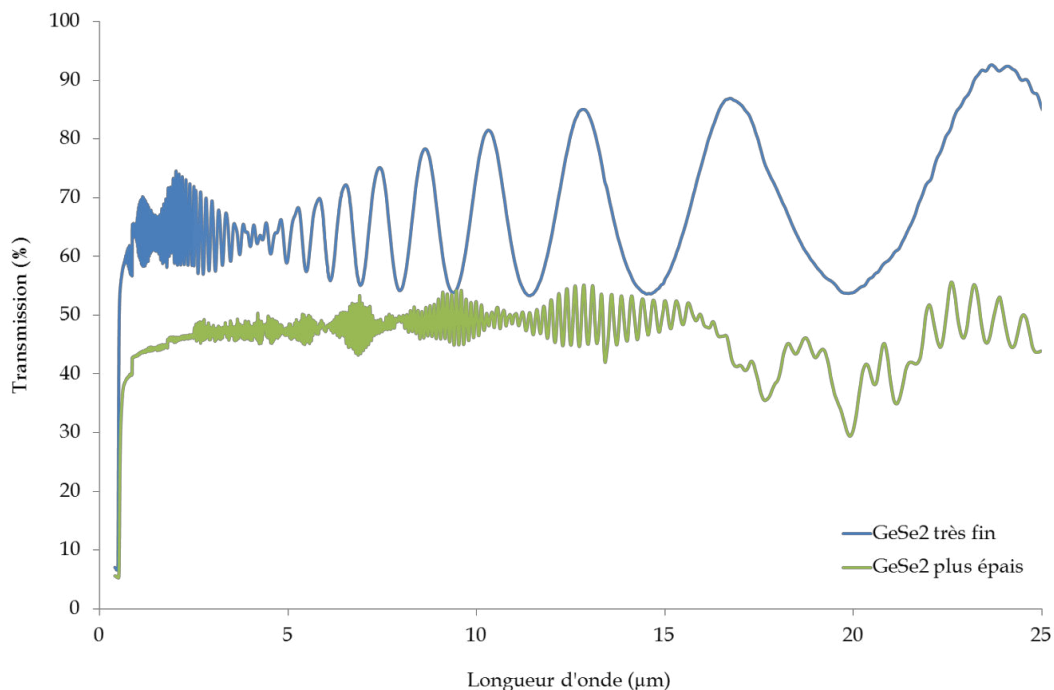


Figure 4.42 : Transmission optique des deux échantillons GeSe_2 , plus épais ($0,14 \pm 0,02$ mm) et plus fin.

La figure 4.42 montre également la présence d'interférences dans l'intervalle spectral [5 – 25 μm] pour l'échantillon GeSe_2 le plus fin. Ces phénomènes d'interférences sont une signature de la transmission d'une couche dont le substrat est l'air.³⁹ Par utilisation d'un logiciel de détermination d'indice et d'épaisseur, et, en considérant le modèle d'une couche homogène, plane et avec les faces parallèles, l'épaisseur de 13,174 μm et l'indice de réfraction de 2,296 à 15 μm ont pu être estimés. La suite des équations utilisées pour ces calculs est présentée dans l'annexe 3. Toutefois, la réponse en transmission montre qu'il y a des pertes qui pourraient être dues à l'inhomogénéité de l'échantillon.

Pour l'échantillon d'environ 0,14 mm d'épaisseur, les interférences observées ne peuvent pas être utilisées pour la détermination d'indice ou d'épaisseur plus précise. De plus, afin d'aller plus loin dans l'exploitation de ce résultat, il faudrait réaliser des mesures en réflexion dans ce domaine spectral.

La diffraction des rayons X a, de nouveau été réalisée sur poudre. Le diffractogramme (Figure 4.43) présente des pics de diffraction intenses et relativement fins ce qui atteste du niveau important de cristallisation du solide.

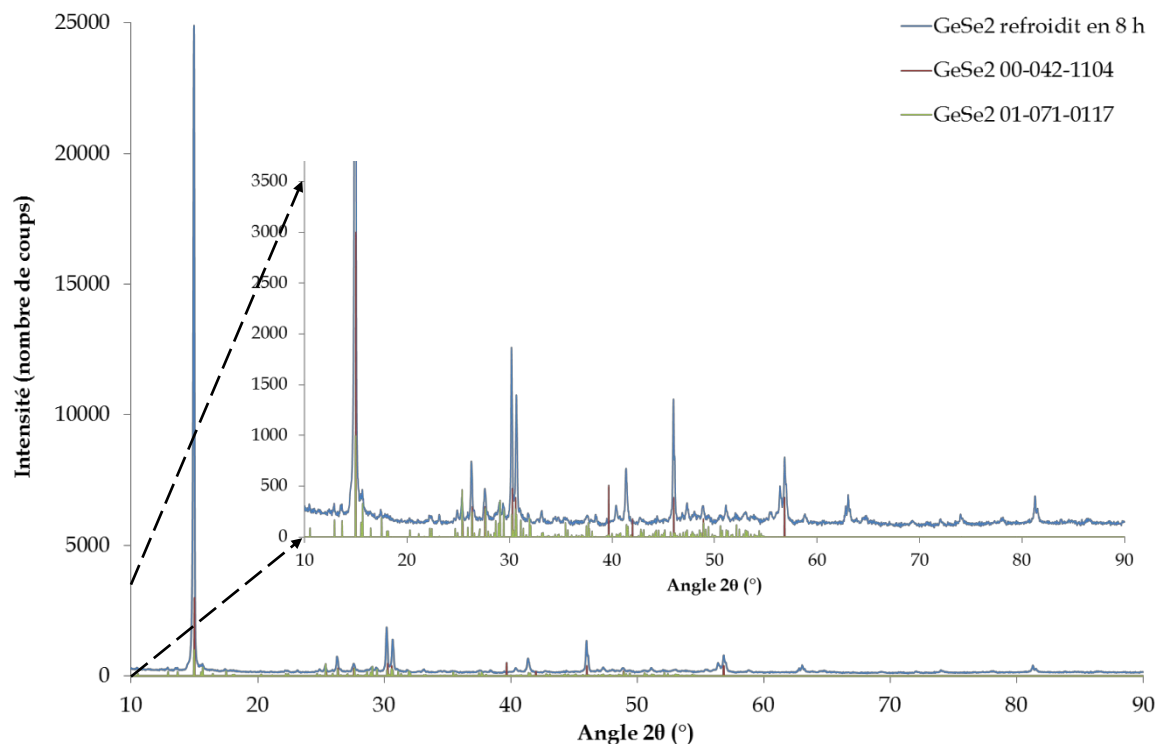


Figure 4.43 : Diffractogramme des rayons X du composé GeSe_2 obtenu par refroidissement lent ($\sim 2^\circ\text{C}/\text{min}$) du bain fondu à partir de 900°C .

Deux fiches ICDD différentes ont permis d'identifier la phase GeSe_2 monoclinique. Il s'agit de la fiche expérimentale 00-042-1104 et de la fiche calculée 01-071-0117. À l'exception de leurs méthodes d'enregistrement respectives, elles ne présentent aucune différence et permettent d'indexer la même phase avec le même groupe d'espace $P_{21/c}$ et les mêmes paramètres de la maille. De plus, ces deux fiches sont équivalentes avec la fiche calculée 00-030-0595 qui a permis d'indexer la phase GeSe_2 monoclinique dans la vitrocéramique du verre $80\text{GeSe}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{Se}_3$.

Finalement, ce dernier échantillon de GeSe_2 présentant un bon niveau de cristallisation, une structure similaire à la structure identifiée dans la vitrocéramique ainsi qu'un aspect homogène, pourra être exploité pour la détermination de ses propriétés mécaniques.

4.4 Conclusion

Le travail présenté dans le cadre de ce chapitre s'inscrit dans l'objectif plus général d'étudier les propriétés mécaniques des vitrocéramiques de chalcogénures. Plus particulièrement, le lien est recherché entre les propriétés mécaniques des cristaux formés dans la matrice vitreuse par un recuit et les propriétés du matériau final. La connaissance de ce lien permettrait de synthétiser des matériaux « à la commande », avec les propriétés

désirées, en jouant sur la composition du verre. Pour parvenir à ce but, il faut avoir accès aux propriétés mécaniques du verre de base, des phases cristallines et des vitrocéramiques. Par ailleurs, cette étude expérimentale sera complétée par une modélisation peridynamique, réalisée par Ibrahim Guven à l'Université d'Arizona, qui a pour but de créer un modèle permettant de prévoir les caractéristiques mécaniques des vitrocéramiques. Cette étude théorique nécessite comme point de départ les valeurs expérimentales des propriétés mécaniques des divers constituants du système, à savoir le verre de base, les phases cristallines et les vitrocéramiques.

Ainsi, l'objectif de ce chapitre était de synthétiser les deux phases cristallines, Ga_2Se_3 et GeSe_2 , générées par un recuit à 380°C dans la matrice vitreuse $80\text{GeSe}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{Se}_3$. Plusieurs modes opératoires ont été testés afin de synthétiser les deux solides. Une attention particulière a été portée au niveau de cristallisation de chaque composé, ainsi qu'à sa forme et sa taille qui devaient être adaptées à des mesures de nanoindentation.

Pour la synthèse du composé Ga_2Se_3 quatre modes opératoires ont été testés :

1. refroidissement lent du bain fondu,
2. refroidissement lent du composé préalablement cristallisé au niveau de sa température de fusion (T_f),
3. refroidissement rapide par trempe dans l'eau du solide préalablement cristallisé au niveau de sa T_f ,
4. refroidissement rapide par trempe dans l'eau du solide préalablement cristallisé au niveau de sa T_f , suivi d'un recuit prolongé à 550°C .

Les trois premières méthodes ont abouti à des résultats similaires. Le composé Ga_2Se_3 cubique a été isolé avec une FWHM des pics de cristallisation relativement importante. Uniquement la dernière méthode a permis d'obtenir la phase $\beta\text{-Ga}_2\text{Se}_3$, phase ayant été identifiée dans les vitrocéramiques de composition $80\text{GeSe}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{Se}_3$. De plus, l'intensité élevée et la FWHM réduite des pics de diffraction ont confirmé le niveau avancé de la cristallisation du solide. Cependant, celui-ci présentait une porosité relativement importante due, selon toute évidence, à la synthèse sous vide. Une mise en forme par découpe et polissage a dû être réalisée pour préparer l'échantillon aux mesures mécaniques. Il reste, tout de même, important d'envisager une méthode de synthèse qui permettrait d'obtenir un solide compact. Afin de réduire la pression de vapeur du sélénium,

vraisemblablement responsable de la formation des pores, une synthèse en système ouvert, sous flux de gaz inerte peut être envisagée.³⁹

Dans le cas du composé GeSe_2 quatre synthèses ont été réalisées, basées sur deux approches différentes : trempe du bain fondu suivie de 368 ou 752 heures de recuit et refroidissement lent du bain fondu préalablement homogénéisé à 850 ou 900°C. Les quatre modes opératoires ont permis d'obtenir la phase GeSe_2 monoclinique retrouvée dans la vitrocéramique du verre 80 GeSe_2 -20 Ga_2Se_3 . Cependant, les deux premières synthèses ont conduit à la formation d'un mélange de phase cristalline et amorphe. En effet, grâce à sa structure constituée de tétraèdres GeSe_4 , la composition GeSe_2 peut facilement être figée dans une structure vitreuse. Ainsi, la trempe du bain fondu a permis d'isoler une phase amorphe. Par la suite, le recuit de cette phase à température de céramisation des vitrocéramiques n'a pas permis de favoriser la cristallisation optimale de la totalité de la matière malgré des durées élevées. La troisième synthèse a permis d'obtenir un solide bien cristallisé selon l'analyse DRX, mais visuellement inhomogène. Finalement, un refroidissement lent, à partir de 900°C et jusqu'à température ambiante, a permis d'aboutir à un solide homogène, présentant des pics de diffraction fins et intenses. La structure en couche de la phase GeSe_2 a pu être constatée. Egalement, sa transmission optique dans les domaines visible et infrarouge a été étudiée.

Il est important de souligner le fait, que malgré un traitement thermique incomplet, la première méthode de synthèse, basée sur une trempe et un recuit du solide à 380°C, reste la plus rigoureuse. En effet, ce même mode opératoire a permis, dans le cas du verre 80 GeSe_2 -20 Ga_2Se_3 , d'observer la cristallisation de la phase GeSe_2 . Appliqué au mélange Ge-Se, ce mode opératoire devrait permettre l'obtention du composé GeSe_2 avec la même structure que dans les vitrocéramiques. Ainsi, la comparaison des propriétés mécaniques serait la plus précise. Il serait ainsi intéressant de rééditer la première synthèse et de prolonger le recuit à 380°C jusqu'à obtention d'un solide complètement cristallisé.

Finalement, suite aux nombreuses synthèses présentées dans ce chapitre, le composé Ga_2Se_3 obtenue par trempe dans l'eau et recuit à 550°C a pu être utilisé pour des mesures mécaniques après une étape de mise en forme par polissage. Egalement, le composé GeSe_2 refroidi progressivement de 900°C peut être utilisé pour les mesures de nanoindentation.

4.5 Bibliographie

1. Klemm, W.; Von Vogel, H. U. Messungen an Gallium- und Indium-Verbindungen. X. Über die Chalkogenide von Gallium und Indium. *Z. Anorg. Chem.* **1934**, 219, 45–64.
2. Rustamov, P. G.; Babaeva, B. K.; Luzhnaya, N. P. *Izd. Akad. Nauk SSSR Neorg. Mater.* **1965**, 1, 843.
3. Tyrzin, V. G.; Tyrzin, M. P. *Tr. Po. Fiz. Poluprovodn. Kohineook. Univ.* **1962**, 92.
4. Terhell, J. C. J. M.; Lieth, R. M. Structures and compounds in the system Ga_{1-x}Se_x. *Phys. Status Solidi* **1972**, 10, 529–535.
5. Miyamoto, Y. *Fukuoka Univ. Sci. Rep.* **1973**, 2, 27.
6. Suzuki, H.; Mori, R. Phase Study on Binary System Ga-Se. *Japan J. Appl. Phys.* **1974**, 13, 417–423.
7. Ollitrault-Fichet, R.; Rivet, J.; Flahaut, J. Le système Ga-Se et les sélénures de gallium. *J. Solid State Chem.* **1980**, 33, 49–61.
8. Zheng, F.; Shen, J. Y.; Liu, Y. Q.; Kim, W. K.; Chu, M. Y.; Ider, M.; Bao, X. H.; Anderson, T. J. Thermodynamic optimization of the Ga-Se system. *Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem.* **2008**, 32, 432–438.
9. Dieleman, J.; Sanders, F. H. M.; Van Dommelen, J. H. J. *Philips J. Res.* **1982**, 37, 204–229.
10. Palatnik, L. S.; Belova, E. K. *J. Inorg. Mater.* **1965**, 1, 1703.
11. Borshchevskii, A. S.; Goryunova, N. A.; Takhtareva, N. K. *Zh. Tekhn. Fiz.* **1957**, 27, 1408.
12. Ghémard, G.; Jaulmes, S.; Etienne, J.; Flahaut, J. Structure de la phase ordonnée du sesquisélénure de gallium, Ga₂Se₃. *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.* **1983**, 39, 968–971.
13. Lübbers, D.; Leute, V. The Crystal Structure of beta-Ga₂Se₃. *J. Solid State Chem.* **1982**, 43, 339–345.
14. Peressi, M.; Baldereschi, A. Structural and electronic properties of Ga₂Se₃. *J. Appl. Phys.* **1998**, 83, 3092–3095.
15. Inoue, K.; Matsuda, O.; Murase, K. Raman spectra of tetrahedral vibrations in crystalline germanium dichalcogenides, GeS₂ and GeSe₂, in high and low temperature forms. *Solid State Commun.* **1991**, 79, 905–910.
16. Popovic, Z. V.; Nikolic, P. M.; Mihailovic, P. Far-infrared reflectivity of GeSe₂. *J. Phys. C Solid State Phys.* **1977**, 10, L85–L88.

17. Popović, Z. V.; Nikolić, P. M. Infrared and Raman spectra of GeSe₂. *Solid State Commun.* **1978**, 27, 561–565.
18. Nikolic, P. M.; Chamberlain, J. M. On the comparative merits of FIR transmission and reflection spectroscopy in layer crystals. *Infrared Phys.* **1979**, 20, 127–130.
19. Burgeat, J.; Le Roux, G.; Brenac, A. Sur une nouvelle forme cristalline GeSe₂. *J. Appl. Crystallogr.* **1975**, 8, 325–327.
20. Ball, G. J.; Chamberlain, J. M. Infrared structural studies of GeSe_{1-y} glasses. *J. Non. Cryst. Solids* **1978**, 29, 239–248.
21. Sugai, S. Stochastic random network model in Ge and Si chalcogenide glasses. *Phys. Rev. B* **1987**, 35, 1345–1361.
22. Vashishta, P.; Kalia, R.; Antonio, G.; Ebbsjö, I. Atomic correlations and intermediate-range order in molten and amorphous GeSe₂. *Phys. Rev. Lett.* **1989**, 62, 1651–1654.
23. Petri, I.; Salmon, P.; Fischer, H. Defects in a disordered world: the structure of glassy GeSe₂. *Phys. Rev. Lett.* **2000**, 84, 2413–2416.
24. Hachiya, K. Density functional electronic structures calculations of GeSe₂. *J. Non. Cryst. Solids* **2001**, 291, 160–166.
25. Petkov, V.; Qadir, D.; Shastri, S. D. Rapid structure determination of disordered materials: study of GeSe₂ glass. *Solid State Commun.* **2004**, 129, 239–243.
26. Stølen, S.; Søndena, R. Heat capacity of vitreous and crystalline GeSe₂ from 2 to 25K by relaxation calorimetry. *Thermochim. Acta* **2006**, 446, 135–139.
27. Antao, S.; Benmore, C.; Li, B.; Wang, L.; Bychkov, E.; Parise, J. Network Rigidity in GeSe₂ Glass at High Pressure. *Phys. Rev. Lett.* **2008**, 100, 115501 (1–4).
28. Pollard, W. Non-crystalline solids Electronic and optical properties of amorphous GeSe₂. *J. Non. Cryst. Solids* **1992**, 144, 70–75.
29. Von Dittmar, G.; Schafer, H. Die Kristammstruktur von Germaniumdiselenid. *Acta Crystallogr. Sect. B* **1976**, 32, 2726–2728.
30. Grande, T.; Ishii, M.; Akaishi, M.; Aasland, S.; Fjellvåg, H.; Stølen, S. Structural Properties of GeSe₂ at High Pressures. *J. Solid State Chem.* **1999**, 145, 167–173.
31. Von Dittmar, G.; Schafer, H. Die Kristammstruktur von Germaniumdiselenid. *Acta Crystallogr. Sect. B* **1976**, 32, 2726–2728.
32. Karakhamura, M. I.; Sokolova, L. P.; Novoselova, A. V.; Pashinkin, A. S. *Izd. Akad. Nauk SSSR/Inorganic Mater.* **1976**, 12, 1484.
33. Grzechnik, A.; Stølen, S.; Bakken, E.; Grande, T.; Mezouar, M. Structural Transformations in Three-Dimensional Crystalline GeSe₂ at High Pressures and High Temperatures. *J. Solid State Chem.* **2000**, 150, 121–127.

34. Grzechnik, A.; Grande, T.; Stølen, S.; Pressure-Induced Amorphization of GeSe₂. **1998**, 141, 248–254.
35. Sugai, S. Two-directional photoinduced crystallization in GeSe₂ and SiSe₂ glasses. *Phys. Rev. Lett.* **1986**, 57, 456–459.
36. Minaev, V. S. Polymorphous-crystalloid structure and relaxation processes in some chalcogenide glass-forming substances. *J. Optoelectron. Adv. Mater.* **2001**, 3, 233–248.
37. Popovic, Z. V.; Raptis, Y. S.; Anastassakis, E.; Jaksic, Z. Pressure-induced amorphization of germanium diselenide. *J. Non. Cryst. Solids* **1998**, 227-230, 794–798.
38. Azoulay, R.; Thibierge, H.; Brenac, A. Devitrification characteristics of GexSe1-x glasses. *J. Non. Cryst. Solids* **1975**, 18, 33–53.
39. Macleod, H. A. *Thin-Film Optical Filters*; Fourth Edi.; CRC Press: London, New York, **2010**.
40. Guillevic, E. Verres et vitrocéramiques de chalcogénures: Nouveau procédé de synthèse et dopage par les ions lanthanides, Université de Rennes 1, **2009**.

Chapitre 5 : Modélisation moléculaire des vitrocéramiques de chalcogénures

5.1	<i>Introduction</i>	177
5.2	<i>Méthodologie</i>	178
5.2.1	Bases de la théorie	178
5.2.1.1	Equation de Schrödinger	178
5.2.1.2	Approximation de Born Oppenheimer	179
5.2.2	Théorie de la Fonctionnelle de la Densité	180
5.2.2.1	Théorèmes de Hohenberg et Kohn	180
5.2.2.2	Équation de Kohn et Sham	180
5.2.2.3	Calcul de l'énergie d'échange-corrélation	182
5.2.3	Description périodique	183
5.2.3.1	Propriétés des systèmes périodiques, base d'ondes planes	183
5.2.3.2	Grille de points k	184
5.2.3.3	Pseudopotentiels	185
5.2.4	Méthode de Nosé de la dynamique moléculaire	186
5.2.5	Outil de calcul	186
5.3	<i>Modélisation des cristaux</i>	187
5.3.1	Modélisation du Ga_2Se_3	187
5.3.2	Modélisation du GeSe_2	192
5.4	<i>Modélisation du verre 80GeSe₂-20Ga₂Se₃</i>	195
5.5	<i>Conclusion</i>	199
5.6	<i>Bibliographie</i>	201

5.1 Introduction

Les chapitres 3 et 4 ont présenté une étude expérimentale de la structure et des propriétés mécaniques des vitrocéramiques de composition $80\text{GeSe}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{Se}_3$. Les différents travaux réalisés ont, par ailleurs, mis en évidence la difficulté d'exploiter certains résultats, ou encore, d'appliquer certaines techniques d'analyse à des matériaux aussi complexes que les vitrocéramiques. Ainsi, il demeure difficile d'observer l'interface verre-cristal par microscopie électronique à balayage, ou encore, de quantifier le taux de cristallisation des vitrocéramiques. Egaleme nt, l'indexation de leurs diffractogrammes de rayons X est délicate. En effet, le mélange de phases amorphe et cristalline, ainsi, que la faible taille des particules cristallines conduisent à la détection de pics de diffraction très larges qui peuvent cacher plusieurs signaux.

Les incertitudes engendrées par les techniques d'analyses expérimentales ont motivé la mise en place d'une étude théorique. Ainsi, une modélisation des vitrocéramiques de composition $80\text{GeSe}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{Se}_3$, basée sur la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT, de l'anglais Density Functional Theory) a été initiée dans le groupe du Dr. Du, à la North Texas University.

Grâce aux moyens de calculs de plus en plus performants et aux capacités de stockage d'information en permanente expansion, les techniques de simulations théoriques sont devenues très populaires et efficaces. De plus en plus de chercheurs travaillent sur la mise en place de nouveaux outils capables de décrire toute sorte de matériaux. Les limites de ces outils sont poussées vers une description de plus en plus précise du système. Ainsi, lors des dernières décennies, la DFT, initialement utilisée pour la description de systèmes moléculaires finis, a été employée pour la modélisation des solides cristallins et même amorphes. Dans la famille des verres, la DFT a été appliquée aux systèmes les plus étudiés et notamment les verres d'oxydes, qui présentent des intérêts économiques majeurs.¹⁻¹⁰ Les études par DFT des verres plus spécifiques, comme les verres de chalcogénures, sont apparus un peu plus tard. Néanmoins, pour des raisons techniques, notamment de temps de calculs très longs, la plupart de ces études traitent uniquement les systèmes binaires.¹¹⁻¹⁷ Ainsi, très peu d'études sont disponibles dans la littérature concernant un verre ternaire de chalcogénures.^{18,19}

De plus, le fait de modéliser une vitrocéramique rajoute une difficulté supplémentaire puisqu'il faut décrire à la fois une structure amorphe et une structure cristalline. Ainsi, peu de travaux concernant des études théoriques de vitrocéramiques à base de verres d'oxydes ont pu être retrouvés dans la littérature.²⁰ Par ailleurs, à notre connaissance, aucune étude n'a été reportée jusqu'à présent concernant l'analyse par DFT de vitrocéramiques de chalcogénures.

Cependant, l'étude théorique permet de décrire le système à l'échelle atomique et donne ainsi accès à la structure du verre, des cristaux et de l'interface verre-cristal. De plus, une telle analyse permettrait d'identifier le lien entre la structure du verre et la nature des cristaux formés, ce qui, une fois de plus, serait un pas vers l'élaboration des matériaux « à la commande ».

Afin de réaliser la modélisation des vitrocéramiques, plusieurs étapes ont été définies. La première consiste à modéliser la structure du verre et des cristaux générés par le traitement thermique. La deuxième, prévoit l'étude de l'interface verre-cristal. Finalement, l'ensemble des résultats précédents devrait permettre la mise en place de la dernière étape qui correspond à la modélisation de la structure d'une vitrocéramique.

Les outils de calcul disponibles de nos jours permettent de simuler non seulement la structure des matériaux mais également leurs comportements dans diverses conditions d'analyse. Il est ainsi possible de simuler le spectre RMN, le spectre Raman ou encore le spectre de diffraction des neutrons d'une structure modélisée. Cela permet de confronter les résultats théoriques et expérimentaux pour ainsi analyser la fidélité de la description théorique.

5.2 Méthodologie

5.2.1 Bases de la théorie

5.2.1.1 Equation de Schrödinger

Le calcul d'énergie de chaque système étudié requiert la résolution de l'équation de Schrödinger :

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (1)$$

avec : \hat{H} : opérateur Hamiltonien,

E : énergie,

Ψ : fonction d'onde du système.

Dans le cas général, l'Hamiltonien est décomposé en plusieurs termes :

$$\hat{H} = \hat{T}_N + \hat{T}_e + V_{N-N} + V_{N-e} + V_{e-e} \quad (2)$$

avec : \hat{T}_N : énergie cinétique des noyaux,

\hat{T}_e : énergie cinétique des électrons,

V_{N-N} : potentiel d'interaction noyau - noyau,

V_{N-e} : potentiel d'interaction noyau - électron,

V_{e-e} : potentiel d'interaction électron - électron.

L'équation de Schrödinger ne présente pas de solution analytique exacte dans le cas des systèmes polyélectroniques et polynucléaires en raison des corrélations entre le mouvement des différentes particules (termes d'interaction coulombienne). Des approximations permettent néanmoins d'en obtenir une solution approchée.

5.2.1.2 Approximation de Born Oppenheimer

Cette approximation est basée sur le fait que la masse des électrons étant négligeable devant celle des noyaux, la vitesse des noyaux est petite devant celle des électrons. Cela entraîne la séparation de l'équation de Schrödinger en deux termes, un décrivant les électrons dans le champ des noyaux supposés fixes, l'autre décrivant les mouvements des noyaux (translation, rotation, vibration). Puisque le deuxième terme est constant, l'Hamiltonien électronique s'écrit :

$$\hat{H}_{elec} = \hat{T}_e + V_{N-e} + V_{e-e} \quad (3)$$

et il permet de déterminer sa valeur propre, c'est-à-dire l'énergie électronique du système, E_{elec} selon :

$$E_{elec} = \frac{\langle \Psi_{elec} | \hat{H}_{elec} | \Psi_{elec} \rangle}{\langle \Psi_{elec} | \Psi_{elec} \rangle} \quad (4)$$

où Ψ_{elec} est la fonction d'onde électronique.

Cependant, l'énergie potentielle d'interaction électron - électron, V_{e-e} , pose problème : à cause des interactions coulombiennes instantanées entre les électrons l'équation de Schrödinger est impossible à résoudre analytiquement (exactement). Différentes méthodes

de résolution approchée de cette équation existent : la théorie Hartree-Fock, les calculs *post* Hartree-Fock, ainsi que la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT).²¹⁻²³

5.2.2 Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

La DFT décrit l'énergie du système comme fonctionnelle de la densité électronique, $\rho(\vec{r})$, ne dépendant que des coordonnées d'espace et de spin.

5.2.2.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn

En 1920, Thomas et Fermi ont montré que l'énergie d'un gaz homogène d'électrons est fonction de sa densité électronique. Hohenberg et Kohn ont généralisé en 1964 cette approche à tout système électronique.²⁴

Le premier théorème de Hohenberg et Kohn montre que la densité électronique détermine, à une constante additive près, le potentiel extérieur du système. Ce potentiel n'est autre que le potentiel d'interaction électron-noyau, V_{N-e} , puisqu'il représente toutes les interactions autres que la répulsion électronique.

Le second théorème de Hohenberg et Kohn spécifie que l'énergie électronique est minimale lorsque la densité électronique est égale à la densité de l'état fondamental, $\rho_0(\vec{r})$. Par conséquent la recherche de l'état fondamental conduit à minimiser la fonctionnelle énergie. La DFT est donc une méthode variationnelle.

A partir de ces deux théorèmes on peut réécrire l'énergie électronique sous la forme suivante :

$$E_{\text{elec}}(\rho) = T(\rho) + V_{N-e}(\rho) + V_{e-e}(\rho) \quad (5)$$

$$E_{\text{elec}}(\rho) = V_{N-e}(\rho) + F_{\text{HK}}(\rho) \quad (6)$$

avec $F_{\text{HK}}(\rho) = T(\rho) + V_{e-e}(\rho)$ la fonctionnelle universelle.

5.2.2.2 Équation de Kohn et Sham

Pour simplifier la résolution du problème, en 1965, Kohn et Sham ont proposé de remplacer le système d'électrons en interaction, impossible à résoudre analytiquement, par un système fictif d'électrons indépendants évoluant dans le même potentiel externe, et dont la densité électronique serait égale à celle du système réel. La fonction d'onde exacte d'un tel

système est un produit antisymétrique (déterminant de Slater) de spinorbitales. Selon cette hypothèse, les fonctions d'espace étant notées ϕ_k , on a :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{k=1}^N |\phi_k(\vec{r})|^2 \quad (7)$$

L'hypothèse de Kohn et Sham implique l'utilisation d'orbitales monoélectroniques et permet de séparer les termes décrivant les électrons indépendants des termes qui représentent l'interaction entre ces électrons :

$$T(\rho) = T_s(\rho) + \Delta T(\rho) \quad (8)$$

où $T_s(\rho)$ est l'énergie cinétique des particules indépendantes, calculée grâce aux orbitales monoélectroniques χ_i et $\Delta T(\rho)$ la différence entre l'énergie cinétique du système fictif et celle du système réel.

Par conséquent, l'expression de l'énergie du système prend la forme suivante :

$$E_{\text{elec}}(\rho) = V_{N-e}(\rho) + T_s(\rho) + J(\rho) + \Delta T(\rho) + K(\rho) \quad (9)$$

$$E_{\text{elec}}(\rho) = V_{N-e}(\rho) + T_s(\rho) + J(\rho) + E_{xc}(\rho) \quad (10)$$

avec $J(\rho)$ répulsion classique coulombienne, $K(\rho)$ composante non classique du potentiel d'échange, et E_{xc} l'énergie d'échange et corrélation qui regroupe toutes les interactions électroniques non classiques (échange et corrélation).

Avec cette dernière expression de l'énergie du système, l'application du principe variationnel par rapport aux fonctions ϕ_k conduit aux équations de Kohn-Sham :

$$(\hat{T}_s + V_{N-e} + \hat{J} + V_{xc}(\rho))\phi_k(\vec{r}) = \varepsilon_k \phi_k(\vec{r}) \quad (11)$$

$$H_{ks}(\vec{r})\phi_k(\vec{r}) = \varepsilon_k \phi_k(\vec{r}) \quad (12)$$

Finalement, si l'on connaît l'énergie d'échange-corrélation, $E_{xc}(\rho)$, on a accès à l'énergie électronique du système. En effet, le potentiel d'échange-corrélation, $V_{xc}(\rho)$, dérivée fonctionnelle de $E_{xc}(\rho)$, est exact et la résolution de ces équations permet d'obtenir la densité électronique exacte et donc l'énergie exacte du système. Puisque la fonction d'onde ainsi que le potentiel d'échange-corrélation dépendent tous les deux de la densité électronique, la résolution des équations de Kohn-Sham s'effectue de manière itérative selon la méthode du champ auto-cohérent (SCF, de l'anglais Self-Consistent Field) (Figure 5.1). En partant d'une valeur arbitraire convenable de la densité électronique, sont calculées en boucle les nouvelles valeurs de densité, potentiel et fonctions d'ondes jusqu'à une situation stable où ces différentes valeurs n'évoluent presque plus.

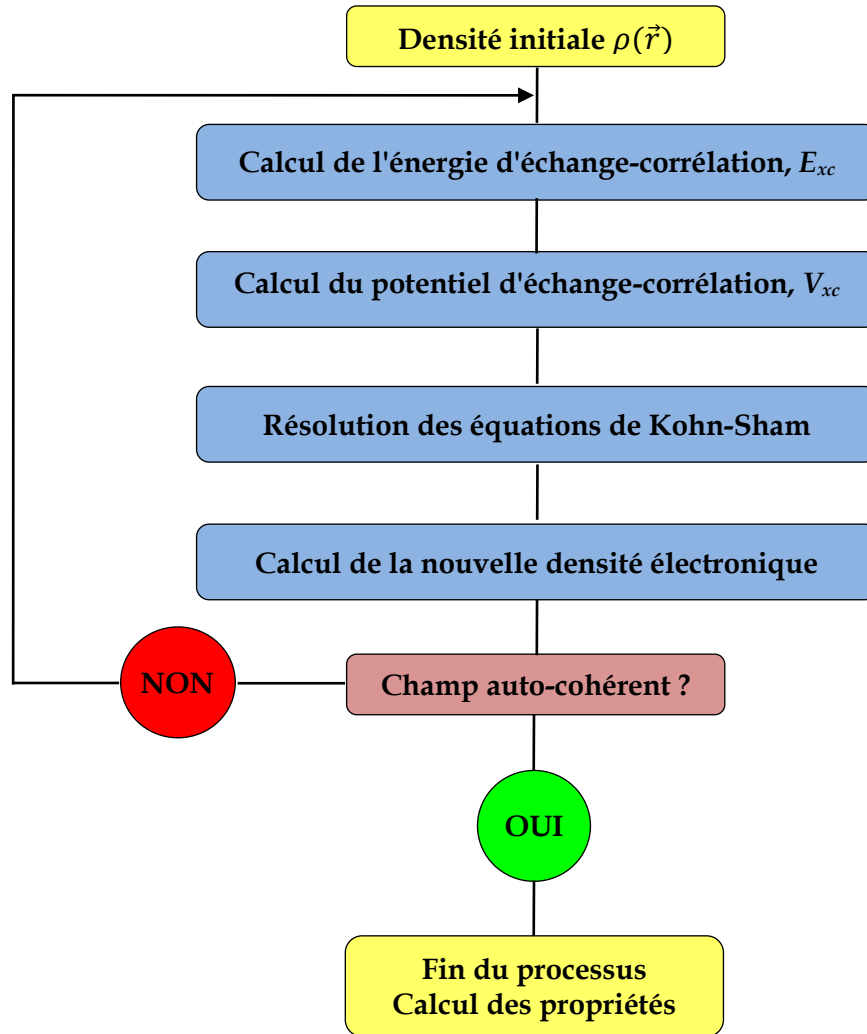


Figure 5.1 : Le principe de la méthode du champ auto-cohérent.

5.2.2.3 Calcul de l'énergie d'échange-corrélation

Le calcul de la fonctionnelle d'échange-corrélation, E_{xc} , fait souvent intervenir celui d'une "densité d'énergie", ε_{xc} , liée à E_{xc} selon :

$$E_{xc}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho(r)] dr \quad (13)$$

Dans la recherche de la forme la plus appropriée de l'échange-corrélation trois modèles ont été développés :

- *approximation de la densité locale (LDA, de l'anglais Local Density Approximation)* : Kohn et Sham ont proposé d'exprimer E_{xc} comme énergie d'échange-corrélation par particule pour un gaz d'électrons uniforme de densité ρ :

$$\varepsilon_{xc}(\rho) = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho) \quad (14)$$

où ε_x est l'énergie d'échange et ε_c l'énergie de corrélation (par particule), avec :

$$\varepsilon_x(\rho) = -\frac{3}{4}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \rho(r)^{1/3} \quad (15)$$

L'énergie de corrélation est quant à elle obtenue par calculs quantiques de Monte-Carlo paramétrisés par Perdew et Zunger.²⁵ Cette approximation est adéquate pour l'étude de systèmes isotropes (la LDA donne des résultats satisfaisants dans le cas de solides métalliques), mais atteint ses limites lorsque la densité électronique varie fortement (cas des oxydes par exemple) et lorsque des liaisons à longue portée, comme des liaisons hydrogènes, sont présentes.^{26,27}

- *approximation du gradient généralisé (GGA, de l'anglais Generalized Gradient Approximation)* : cette correction prend en compte les variations locales de densité. La fonctionnelle d'échange-corrélation dépend en effet non seulement de la densité (comme en LDA) mais aussi de son gradient. Ainsi, par exemple, dans le cas des calculs lancés sur VASP dans la suite de ce travail la fonctionnelle Perdew-Burke-Ernzerhof²⁸, notée PBE, a été utilisée.

Ces méthodes GGA améliorent les résultats de la LDA mais une tendance à la surestimation des paramètres de maille des solides ioniques et à une description médiocre des interactions de Van der Waals, notamment à la sous-estimation des longueurs des liaisons hydrogène demeure.

- *fonctionnelles hybrides* : elles combinent l'énergie d'échange exacte de Hartree-Fock aux fonctionnelles d'échange-corrélation GGA. Leur exploitation demeure beaucoup plus lourde que GGA, et donc peu routinière dans le cadre des calculs périodiques à base d'onde plane mis en œuvre dans ce travail.

La fonctionnelle d'échange-corrélation reste pour l'instant la seule approximation liée à la DFT. Néanmoins, il faut a priori développer chaque fonction d'onde sur une base infinie. Le choix de la forme de la base est conditionné dans le cas d'un solide par le type de description choisie : périodique ou par agrégats.

5.2.3 Description périodique

5.2.3.1 Propriétés des systèmes périodiques, base d'ondes planes

Un système périodique est par définition infini dans les trois directions de l'espace. En même temps, il possède une symétrie de translation qui simplifie les calculs *via* le théorème de Bloch.²⁹ Selon ce théorème, pour un hamiltonien monoélectronique de type :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\vec{r}) \quad (16)$$

avec $U(\vec{r})$ périodique, les fonctions propres peuvent être écrites sous la forme suivante :

$$\chi_{i,k}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{i,k}(\vec{r}) \quad (17)$$

avec

$$u_{i,k}(\vec{r} + \vec{R}) = u_{i,k}(\vec{r}) \quad (18)$$

Le vecteur \vec{R} est un vecteur du réseau direct représentant la périodicité du cristal et \vec{k} est le vecteur du réseau réciproque. A chaque vecteur \vec{k} on fait correspondre un point (extrémité de ce vecteur à partir du point Γ , origine du réseau réciproque), appelé point k . Les conditions de Born Von Karman, selon lesquelles :

$$\forall N \in \mathbb{N}, \chi_{i,k}(\vec{r}) = \chi_{i,k}(\vec{r} + N\vec{R}) \quad (19)$$

permettent d'exprimer les fonctions d'ondes selon :

$$\chi_{i,k}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \sum_{\vec{g}} c_{i,k-\vec{g}} e^{-i\vec{g}\cdot\vec{r}} = \sum_{l=1}^{\infty} C_{i,l,k} \varphi_{l,k}(\vec{r}) \quad (20)$$

où \vec{g} est un vecteur de périodicité du réseau. On peut donc rechercher des solutions sous la forme de combinaisons linéaires d'ondes planes φ . La taille de la base d'ondes planes est *a priori* infinie, mais est en pratique tronquée, par réduction aux vecteurs d'ondes \vec{k} tels que :

$$\frac{1}{2} |\vec{k} + \vec{g}|^2 < E_{\text{cut}} \quad (21)$$

Il s'agit d'une limitation sur l'énergie cinétique de l'onde plane, ENCUT. Cette limite est également appelée énergie de « cut off » et dépend de l'élément chimique étudié. La description du système électronique est d'autant plus complète que ENCUT est élevée, mais ceci rend le calcul plus lourd.

5.2.3.2 Grille de points k

La détermination complète de la fonction d'onde nécessite une sommation sur un nombre infini de points k décrivant la zone de Brillouin. En pratique, on se restreint à une grille finie de points k qui doivent assurer une précision suffisante ainsi que la convergence de l'énergie.

5.2.3.3 Pseudopotentiels

En outre, lorsque les systèmes étudiés présentent trop d'électrons pour que tous soient explicitement décrits, un allègement du calcul est possible en remplaçant les orbitales de cœurs par un potentiel analytique. Comme les électrons de cœurs restent localisés près du noyau, on peut geler les états électroniques correspondant, et résoudre les équations de Kohn et Sham pour les seuls électrons de valence. Le comportement des électrons de cœur et leur interaction avec les électrons de valence sont représentés par une fonction dite pseudopotentiel.

Les fonctions d'ondes de cœur mais aussi de valence oscillent cependant très fortement au proche voisinage du noyau (dans un calcul tous électrons). Si le pseudopotentiel reproduisait ces oscillations, la fonction d'onde des électrons de valence devrait elle aussi osciller fortement au voisinage du noyau, par orthogonalité avec la fonction d'onde des orbitales de cœur, ce qui occasionnerait un surcoût de calcul sans donner d'information importante sur les propriétés chimiques de l'élément. On choisit alors des pseudopotentiels décrivant de manière plus douce l'évolution radiale de la fonction d'onde des électrons de cœur, comme le montre la figure 5.2 dans le cas du manganèse (valeurs exactes - trait plein avec cercles et le pseudopotentiel - trait pointillé).

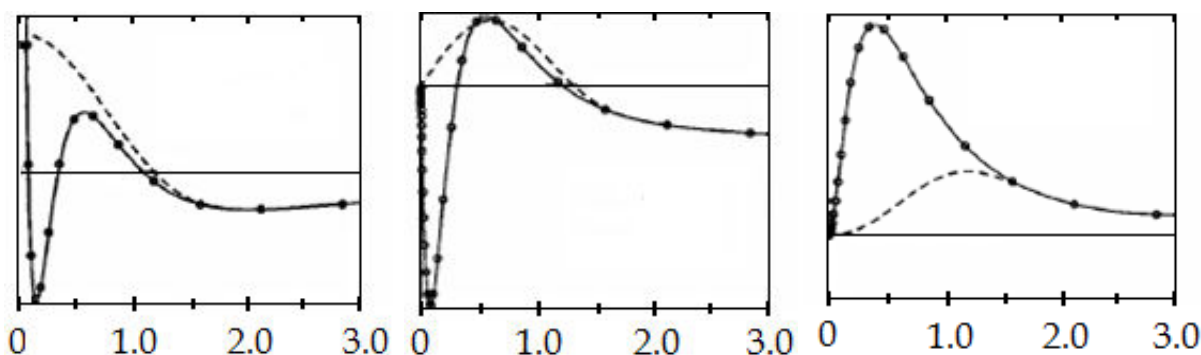


Figure 5.2 : Évolution des parties radiales des orbitales s , p et d de l'atome de manganèse. Solution tous électrons (trait plein avec cercles), pseudo-fonction d'onde (trait pointillé).³⁰

On observe que la zone définie par $r < r_c$ (r_c rayon de cœur), est mal représentée par le pseudopotentiel. Pour parvenir à ce problème la fonction d'onde exacte de valence est décomposée en une pseudo-fonction de valence qui reproduit le comportement de la fonction d'onde de valence exacte partout sauf au voisinage des noyaux et des fonctions locales définies dans la zone $r < r_c$. Cette reconstruction de la « vraie » fonction incluant tous

les électrons permet de récupérer la description des électrons de cœur à moindre coût de calcul.

5.2.4 Méthode de Nosé de la dynamique moléculaire

La méthode de Nosé suppose la présence d'un thermostat qui impose une température donnée au système physico-chimique étudié. Par définition, un thermostat est un système qui possède une capacité calorifique infinie. La capacité calorifique peut être présentée comme une variation de température en fonction de l'énergie. Par conséquent, un thermostat est un système dont la température ne change pas même lorsqu'il est soumis à une variation d'énergie.

Ainsi, la méthode de Nosé autorise des transferts de température du thermostat vers le système étudié et vice-versa à chaque pas de la dynamique. Le premier pas utilise des vitesses des noyaux arbitraires (distribution de Boltzmann). Suite au transfert de température du thermostat vers le solide pendant un pas de temps choisi (1 fs dans le cadre de cette étude) les noyaux voient leurs positions changées. A partir de nouvelles coordonnées, les nouvelles vitesses, utilisées pour le pas suivant, sont calculées. Toute la partie concernant le transfert de température et le calcul de vitesses est basée sur la physique classique de Newton. La partie quantique intervient lors du calcul par VASP de l'énergie électronique potentielle du système. Cette énergie calculée à chaque pas est corrigée par un terme cinétique déterminé sur la base des vitesses.

Finalement, puisque la physique quantique intervient uniquement dans le calcul de l'énergie du système, cette approche assure une description physique du système très proche de la réalité.

5.2.5 Outil de calcul

L'outil de simulation et de calcul *ab initio* développé à Vienne (Vienna Ab-initio Simulation Package, VASP)³¹⁻³³ permet la réalisation des calculs de mécanique quantique basés sur la DFT, en utilisant des pseudopotentiels et des bases d'ondes planes. Il est utilisé pour la modélisation des systèmes périodiques dont la description demande notamment l'utilisation des ondes planes.

Dans le cadre de ce travail, la fonctionnelle PBE (Perdew-Burke-Erzenhof)²⁸ de type GGA a été employée.

Pour la réalisation d'un calcul, le logiciel VASP nécessite quatre fichiers d'entrée et un exécutable. Le fichier POSCAR contient les coordonnées des atomes et le fichier KPOINTS inclut la grille des points k . Le fichier POTCAR rassemble les pseudopotentiels des atomes qui constituent le système étudié. Finalement, le fichier INCAR réunit les divers paramètres de calcul comme la limite de l'énergie cinétique des ondes planes (ENCUT), le critère de convergence du cycle SCF (sur l'énergie ou sur les forces), le but du calcul (modification d'un ou plusieurs paramètres tels que la position des atomes, le volume ou la forme de la maille), les températures du début et de la fin du palier en cas de calcul de dynamique moléculaire et d'autres.

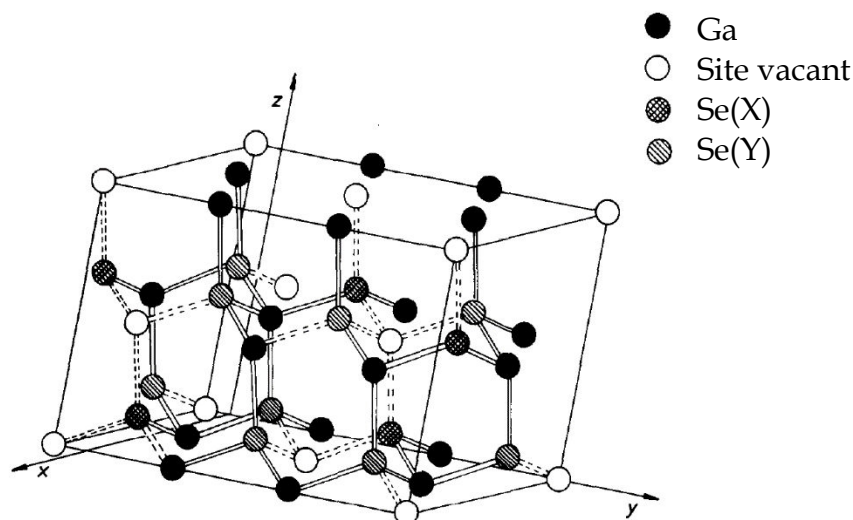
5.3 Modélisation des cristaux

5.3.1 Modélisation du Ga_2Se_3

Les études expérimentales décrites dans le chapitre 3 ont mis en évidence la cristallisation du composé $\beta\text{-Ga}_2\text{Se}_3$ monoclinique (fiche ICDD 01-076-0975) lors du recuit du verre $80\text{GeSe}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{Se}_3$. Suite à la synthèse de ce composé, présentée dans le chapitre 4, la phase monoclinique a également été obtenue, indexée par la fiche ICDD 00-044-1012. Ces deux fiches, la première calculée et la seconde expérimentale, sont basées sur l'étude cristallographique réalisée par *Lübbbers et Leute*.³⁴ Par conséquent, cette même structure a été choisie pour la modélisation moléculaire. La maille de départ, construite à partir de données DRX, a été récupérée dans la base de données Medea. Les paramètres de la maille ainsi que sa structure sont présentés respectivement dans le tableau 5.1 et sur la figure 5.3.

Tableau 5.1 : Paramètres de la maille élémentaire du composé $\beta\text{-Ga}_2\text{Se}_3$ monoclinique.³⁴

a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)	V_{maille} (Å ³)	Nombre d'atomes/maille
6,6608	11,6516	6,6491	90	108,84	90	488,383	20

Figure 5.3 : Maille élémentaire du composé β -Ga₂Se₃.³⁴

Le composé β -Ga₂Se₃ s'organise dans une superstructure monoclinique. Il possède une structure de type blende avec une coordinance tétraédrique et un tiers des sites cationiques vacant. Ces sites lacunaires, ensemble avec les atomes de gallium, présentent un certain ordre dans la structure. De plus, deux types de sélénium (Se(X) et Se(Y)) peuvent être identifiés en fonction de la nature de leurs premiers voisins. Le Se(X) est entouré par deux atomes de Ga et deux lacunes, tandis que le Se(Y) est lié à trois atomes de gallium et une seule lacune. Dans une maille du composé β -Ga₂Se₃ un tiers des atomes de sélénium sont de type (X) et deux tiers de type (Y).

Pour pouvoir optimiser la géométrie de cette maille, il a fallu, avant tout, identifier les paramètres optimaux des calculs. Pour commencer, la limite de l'énergie cinétique de l'onde plane, ENCUT, a été étudiée. Selon les résultats obtenus, réunis dans le tableau 5.2 et illustrés sur la figure 5.4, on observe qu'à partir de 300 eV, l'énergie du système varie très peu, mais le temps de calcul ne cesse d'augmenter. La valeur de 500 eV semble être le meilleur compromis entre la précision et la durée des calculs.

Tableau 5.2 : Evolution de l'énergie du système, de l'énergie par atome et du temps de calcul en fonction de l'ENCUT.

ENCUT (eV)	Energie du système (eV)	Energie/atome (eV)	Temps du calcul (sec)
200	-71,2786	-3,5639	51
300	-75,0709	-3,7535	90
400	-74,8945	-3,7447	184
500	-75,0770	-3,7539	216
600	-75,0574	-3,7529	309

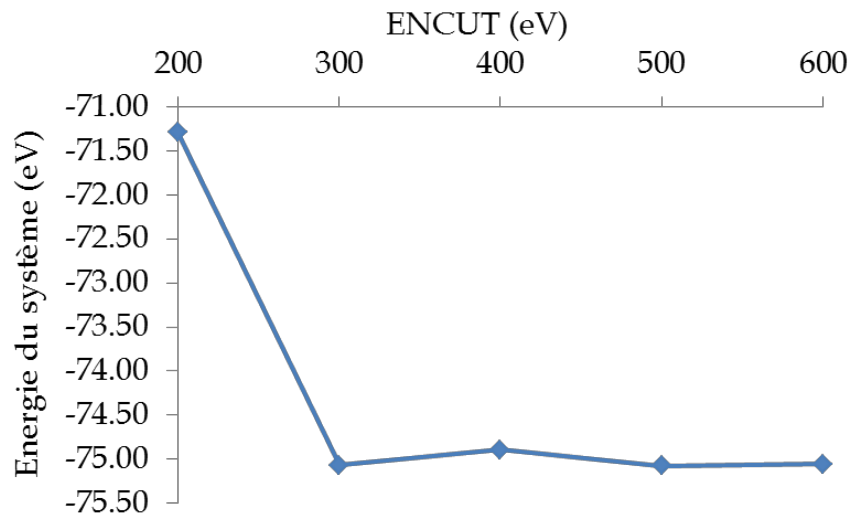


Figure 5.4 : Evolution de l'énergie du système en fonction de l'ENCUT.

Egalement, il a été nécessaire d'identifier la grille des points k qui permettrait un calcul suffisamment précis de l'énergie du système ainsi qu'une optimisation cohérente de sa géométrie. Le choix de la grille a été dicté par la structure de la maille élémentaire du composé Ga_2Se_3 . En effet, avec les paramètres a et c similaires et un paramètre b considérablement plus grand, les grilles de types xyx ont été testées, avec x supérieur à y . Les grilles de points k testées et les énergies correspondantes du système sont présentées dans le tableau 5.3 et sur la figure 5.5.

Tableau 5.3 : Evolution de l'énergie du système, de l'énergie par atome et du temps de calcul en fonction de la grille des points k .

Points k	Nombre de points k	Energie du système (eV)	Energie/atome (eV)	Temps du calcul (sec)
2 1 2	4	-75,12368	-3,75618	37
3 2 3	10	-75,84226	-3,79211	88
4 2 4	20	-75,86248	-3,79312	172
8 4 8	132	-75,87636	-3,79381	1120
10 5 10	252	-75,87640	-3,79382	2168

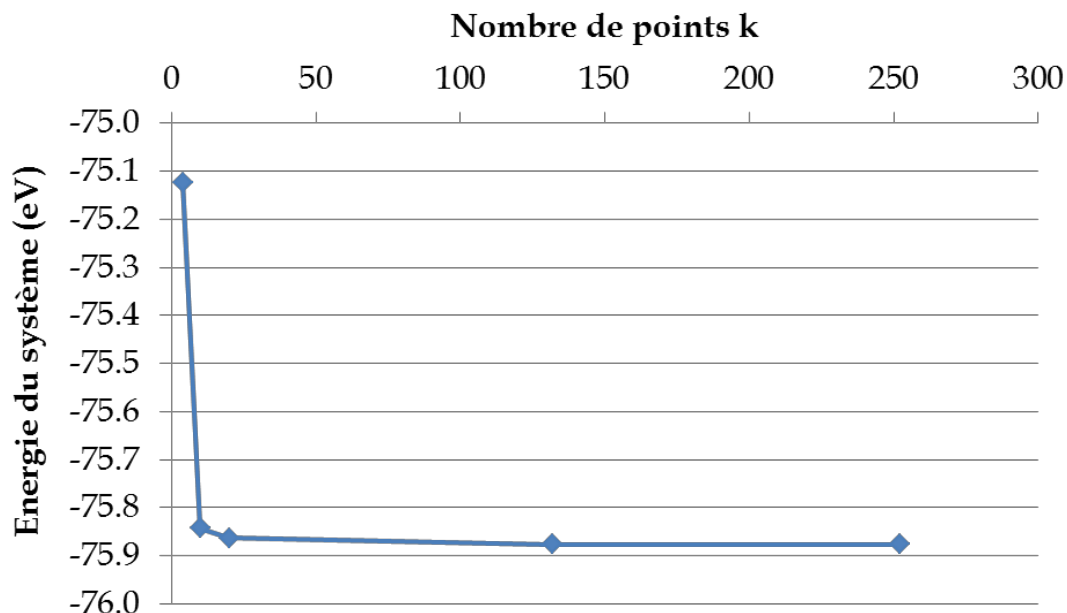


Figure 5.5 : Evolution de l'énergie du système en fonction de la grille de points k.

On remarque qu'en augmentant le nombre de points k qui décrivent le système, l'énergie de celui-ci commence par chuter pour ensuite atteindre un palier et n'évoluer que très peu. Parallèlement, le temps de calcul ne cesse d'augmenter de manière considérable. Ainsi, afin de concilier un résultat précis avec un coût de calcul relativement faible, la grille 4 2 4 a été choisie.

Après l'étude des paramètres de calcul et avant de s'intéresser à la structure ou aux propriétés d'un système, il faut réaliser une optimisation de sa géométrie. Cette étape permet de diminuer les éventuelles contraintes existantes dans le système habituellement dues aux forces inter- ou intra-atomiques. Différents modes opératoires peuvent être utilisés. Dans le cadre de ce travail, l'évolution de l'énergie du système en fonction du volume de la maille a été étudiée. En partant de la géométrie initiale, récupérée dans la base de données, le volume de la maille a été augmenté ou diminué de $n\%$ ($n \in \mathbb{N}^*$). Chaque nouvelle maille a ensuite été soumise à une modélisation moléculaire durant laquelle le volume de la maille était fixe, mais sa forme et la position des atomes pouvaient changer. Ces calculs ont permis de tracer la courbe énergie en fonction du volume ($E = f(V)$). Pour finaliser cette optimisation, un second calcul a été réalisé sur chaque maille, fixant cette fois son volume et sa forme. Uniquement les positions des atomes pouvaient être modifiées. La courbe $E = f(V)$ obtenue après ces étapes d'optimisation est présentée sur la figure 5.6.

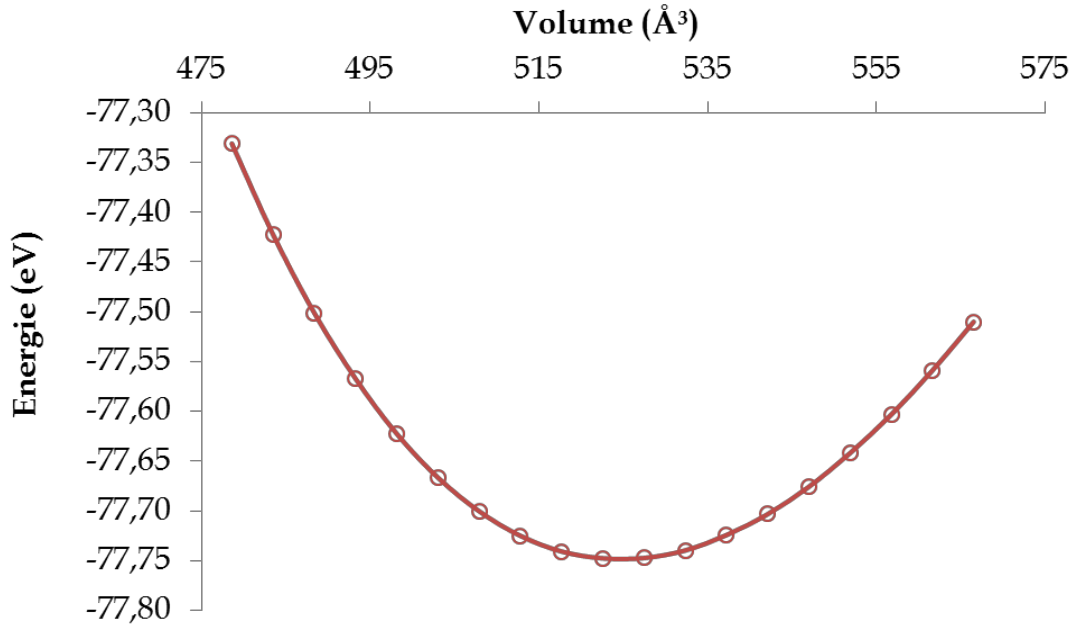


Figure 5.6 : Evolution de l'énergie de la maille en fonction de son volume.

La figure ci-dessus indique que le minimum de l'énergie correspond à une maille plus expansée que la maille retrouvée dans la base de données ($V_{\text{initial}} = 488,383 \text{ Å}^3$). La détermination du volume d'équilibre, V_0 , qui correspond au minimum d'énergie, a été réalisée en même temps que l'analyse des propriétés mécaniques et est présentée ci-dessous.

Afin d'accéder aux propriétés mécaniques du composé Ga_2Se_3 , l'équation d'état de Birch-Murnaghan a été utilisée. Il s'agit d'une relation qui lie le volume d'un corps à la pression à laquelle il est soumis :

$$P(V) = \frac{3B_0}{2} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{7}{3}} - \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{5}{3}} \right] \left\{ 1 + \frac{3}{4} (B'_0 - 4) \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right] \right\} \quad (22)$$

avec P : la pression,

B_0 : le module d'élasticité isostatique, $B_0 = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T$

V_0 : le volume d'équilibre,

V : le volume déformé,

B'_0 : la dérivée du module d'élasticité isostatique.

Le module d'élasticité isostatique est une constante qui relie la contrainte au taux de déformation d'un matériau isotrope soumis à une compression isostatique. En intégrant l'équation 22, on accède à l'énergie interne du système :

$$E(V) = E_0 + \frac{9V_0B_0}{16} \left\{ \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^3 B'_0 + \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^2 \left[6 - 4 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} \right] \right\} \quad (23)$$

Or, la variation $E(V)$ a été tracée précédemment. Ainsi, il a suffi de « fitter » la courbe $E = f(V)$ avec l'équation 23 pour accéder au volume d'équilibre et au module d'élasticité isostatique du composé Ga_2Se_3 . Avec quatre inconnues (E_0 , V_0 , B_0 , B'_0) liées entre elles, la réalisation de cet ajustement de courbe nécessite une opération itérative. Les valeurs de départ utilisées dans la boucle du calcul itératif sont arbitraires. La somme des différences entre les valeurs de la courbe $E = f(V)$ et les valeurs respectives calculées grâce à l'équation Birch-Murnaghan est calculée à la fin de chaque cycle. Le calcul s'arrête lorsque cette somme devient inférieure à un seuil imposé ($\sim 10^{-4}$). L'ajustement obtenu est présenté sur la figure 5.7.

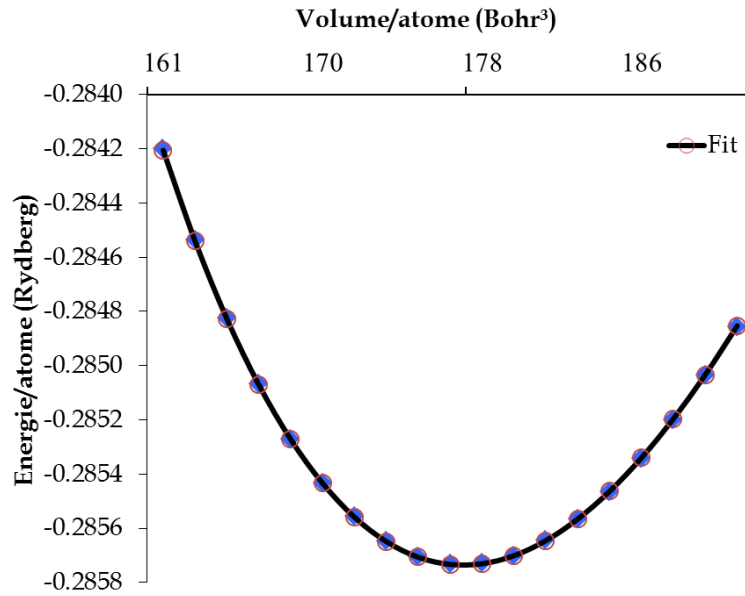


Figure 5.7 : L'ajustement de la courbe $E = f(V)$ avec l'équation d'état Birch-Murnaghan.

Cette étude a permis d'accéder à un volume d'équilibre de la maille élémentaire égal à $524,656 \text{ \AA}^3$ et à un module d'élasticité isostatique $B_0 = 27,1 \text{ GPa}$.

5.3.2 Modélisation du GeSe_2

Grace à l'étude expérimentale présentée dans le chapitre 3, il a été remarqué qu'un recuit suffisamment prolongé du verre $80\text{GeSe}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{Se}_3$ conduit à la cristallisation du composé GeSe_2 monoclinique ($a = 7,016 \text{ \AA}$; $b = 16,796 \text{ \AA}$; $c = 11,831 \text{ \AA}$; $\alpha = \gamma = 90^\circ$; $\beta = 90,65^\circ$).³⁵ De plus, l'étude bibliographique concernant la synthèse et la caractérisation de GeSe_2 a mis en évidence une évolution de sa structure en fonction de la pression (Figure 5.8

a). Par conséquent il a été convenu d'étudier les trois structures afin d'accéder à leur propriétés mécaniques mais aussi à leur changements dans diverses conditions de température et pression. Les structures et les paramètres des trois mailles sont présentés respectivement sur la figure 5.8 b et dans le tableau 5.4.

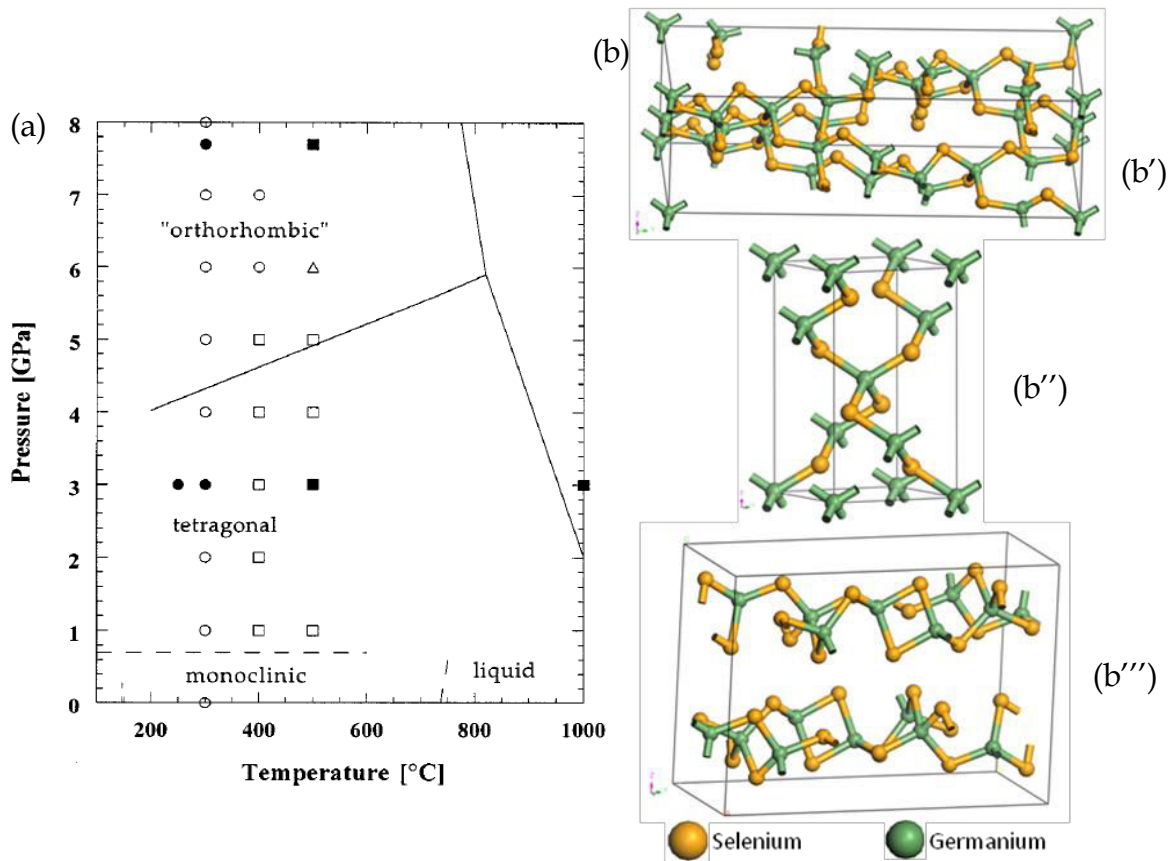


Figure 5.8 : a) Diagramme de phase T - P du composé GeSe_2 .³⁶ b) Structure de la maille b') orthorhombique, b'') quadratique, b''') monoclinique.

Tableau 5.4 : Les paramètres des trois mailles étudiées.

	Monoclinique ³⁵	Quadratique ³⁶	Orthorhombique ³⁷
Paramètres de la maille (Å)	$a = 7,016$ $b = 16,796$ $c = 11,831$	$a = b = 5,7307$ $c = 9,691$	$a = 12,210$ $b = 23,110$ $c = 6,920$
Angles (°)	$\alpha = \gamma = 90^\circ$ $\beta = 90,65^\circ$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Volume de la maille (Å³)	1394,08	318,26	1952,64
Atomes / maille	48	12	72

La même démarche que pour le composé Ga_2Se_3 a été appliquée aux trois structures du composé GeSe_2 pour trouver les paramètres optimaux des calculs. Le tableau 5.5 réunit les différents paramètres choisis pour les trois structures.

Tableau 5.5 : Les paramètres de calculs adaptés aux trois structures du composé GeSe_2 .

	Monoclinique	Quadratique	Orthorhombique
ENCUT (eV)	600	300	600
Points k	6 2 4	5 5 3	3 1 5
Nombre de points k	28	38	8

Une fois les paramètres des calculs choisis, les géométries des trois structures ont été soumises au même traitement que la maille du composé Ga_2Se_3 . Premièrement, l'évolution de l'énergie en fonction du volume de la maille a été étudiée. Deuxièmement, les courbes $E = f(V)$ ont été ajustées avec l'équation d'état de Birch-Murnaghan. Ces étapes ont permis d'identifier les mailles les plus stables, ainsi que de déterminer leur volumes et leur modules d'élasticité isostatiques. Les différentes valeurs ainsi obtenues sont réunies dans le tableau 5.6.

Tableau 5.6 : Le volume de la maille initiale, le volume d'équilibre et le module d'élasticité isostatique des trois mailles du composé GeSe_2 .

	Monoclinique	Quadratique	Orthorhombique
Volume de la maille (\AA^3)	1394,08	318,26	1952,64
$V_{\text{(structure de base GeSe}_2\text{)}} (\text{\AA}^3)$	87,13	79,57	81,36
$V_0 (\text{\AA}^3)$	1699,904	355,548	2489,496
$V_{0\text{(structure de base GeSe}_2\text{)}} (\text{\AA}^3)$	106,24	88,89	103,73
B_0 (GPa)	2,1	14	6,7

Dans le cas des trois structures, de même que dans le cas du composé Ga_2Se_3 , on peut remarquer une tendance à l'expansion de la maille optimisée par rapport à la maille initiale. Cette tendance est typique aux modélisations qui utilisent l'approximation du gradient généralisé (GGA) pour le calcul de l'énergie d'échange-corrélation. Cependant, l'augmentation enregistrée est relativement importante et peut être due à la non prise en compte des dispersions atomiques. En effet, la mauvaise prise en compte de faibles interactions, type van der Waals, notamment présentes dans les solides organisés en couches, peut induire une surestimation du volume de la maille. Des calculs supplémentaires devront être réalisés afin de confirmer cette hypothèse.

Selon les valeurs réunies dans le tableau 5.6, on peut remarquer que le volume de l'unité de base, GeSe_2 (1 atome de Ge et 2 atomes de Se), augmente en partant de la structure quadratique vers la structure orthorhombique et jusqu'à la structure monoclinique. Cette tendance est enregistrée pour les valeurs du volume en provenance de la base de données

DRX et pour les valeurs calculées. Or, d'après les lois de la thermodynamique, l'augmentation du volume d'un système est accompagnée par la diminution de sa pression. Ainsi, la structure monoclinique devrait exister à faible pression et la structure quadratique aux plus hautes pressions. Ces observations sont en désaccord avec le diagramme T - P du composé GeSe_2 selon lequel la structure orthorhombique est présente aux pressions les plus élevées.

Ce même constat, concernant l'évolution de la structure du composé GeSe_2 en fonction de la pression, peut être fait sur la base des valeurs du module d'élasticité. En effet, le module d'élasticité isostatique augmente de 2,1 GPa pour la structure monoclinique, jusqu'à 6,7 GPa pour la structure orthorhombique et finalement jusqu'à 14 GPa pour la structure quadratique. Ce résultat indique que la maille monoclinique est la moins résistante aux contraintes mécaniques. Ceci est en accord avec le diagramme de phase T - P du composé GeSe_2 selon lequel la maille monoclinique peut être isolée à faible pression. Au contraire, les modules des deux autres structures sont en désaccord avec ce diagramme. En effet, la maille quadratique affiche le module d'élasticité isostatique le plus élevé et est ainsi la plus résistante aux contraintes mécaniques. Cette maille devrait ainsi résister à une pression plus élevée que les deux autres. Or, selon le diagramme T - P , c'est la structure orthorhombique qui est présente en condition de haute pression.

Plus généralement, ces valeurs restent inférieures au module du composé Ga_2Se_3 (27,1 GPa). Ce résultat signifie qu'à contrainte équivalente le composé Ga_2Se_3 est moins déformé que les trois formes du composé GeSe_2 . Cette remarque est cohérente par rapport aux observations notées durant les expériences, notamment, de synthèse de ces deux solides. Lors de la préparation des solides pour les enregistrements DRX par broyage dans un mortier, le composé GeSe_2 était déformé plus facilement. Cette moindre résistance mécanique est certainement due à la structure en couche du solide.

5.4 Modélisation du verre 80GeSe_2 - $20\text{Ga}_2\text{Se}_3$

Contrairement aux cristaux, dont les structures initiales, basées sur les analyses DRX, ont été récupérées dans une base de données, la structure du verre a dû être construite. Pour pouvoir traiter le verre avec l'outil de simulation VASP, qui décrit grâce aux ondes planes les systèmes périodiques, il a fallu imaginer une « maille élémentaire » qui contient tous les atomes du verre. Plus le nombre d'atomes est grand plus la description du système sera précise et le temps de calcul long. A la recherche du meilleur compromis entre

précision et durées de calculs raisonnables, un système comportant 170 atomes a été choisi. La structure a été générée par le biais de la dynamique moléculaire classique qui utilise des potentiels. Ainsi, 110 atomes de sélénium, 40 atomes de germanium et 20 atomes de gallium ont été placés dans une « maille » cubique. Le paramètre de cette maille ($a = 17,1156 \text{ \AA}$) a été calculé en prenant en compte la densité expérimentale du verre $80\text{GeSe}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{Se}_3$ de 4,3. Trois structures ont été générées, avec les paramètres présentés ci-dessus identiques mais des arrangements atomiques différents au sein de la « maille » cubique. Les trois structures ont été par la suite étudiées afin d'obtenir des résultats non biaisés par la position de départ des atomes.

Afin de modéliser la structure finale du verre, il a fallu soumettre la structure générée précédemment à un traitement thermique équivalent à celui réalisé durant une synthèse classique de verre. Pour ce faire, des calculs de dynamique moléculaire, basés sur le principe de Nosé (*5.2.4 Méthode de Nosé de la dynamique moléculaire*) ont été réalisés.³⁸ Cette méthode consiste en la modélisation du solide en présence d'un thermostat qui va imposer une température donnée au solide. Il est important de souligner que les calculs dynamiques sont très lourds et coûteux en temps (plusieurs jours de calcul pour quelques picosecondes de modélisation dynamique). Ainsi, il est impossible d'atteindre les échelles de temps caractéristiques d'une expérience pratique de synthèse par traitement thermique (minutes, heures). La technique, probablement la plus utilisée, pour pallier à ce problème est d'augmenter considérablement la température du traitement thermique afin d'augmenter l'agitation des atomes. Cela permet d'atteindre une meilleure homogénéisation, qui par voie expérimentale est obtenue grâce à des paliers thermiques de plusieurs heures. Ainsi, la figure 5.9 présente le traitement thermique envisagé pour les trois structures précédemment générées. Au total, quatre paliers ont été prévus, dont deux à des températures très élevées (3000 K et 2000 K) pour justement, augmenter l'agitation thermique et la diffusion des atomes. La température du troisième palier ($\sim 730^\circ\text{C}$) est relativement proche de la température de synthèse utilisée par voie expérimentale lors de la synthèse du verre $80\text{GeSe}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{Se}_3$ ($800 - 850^\circ\text{C}$). Le passage du troisième au quatrième palier correspond à la trempe du verre et le palier à 300 K permet de stabiliser le solide final. Un important effort a été réalisé au niveau de la durée des paliers qui ont été relativement longs, 20000 fs.

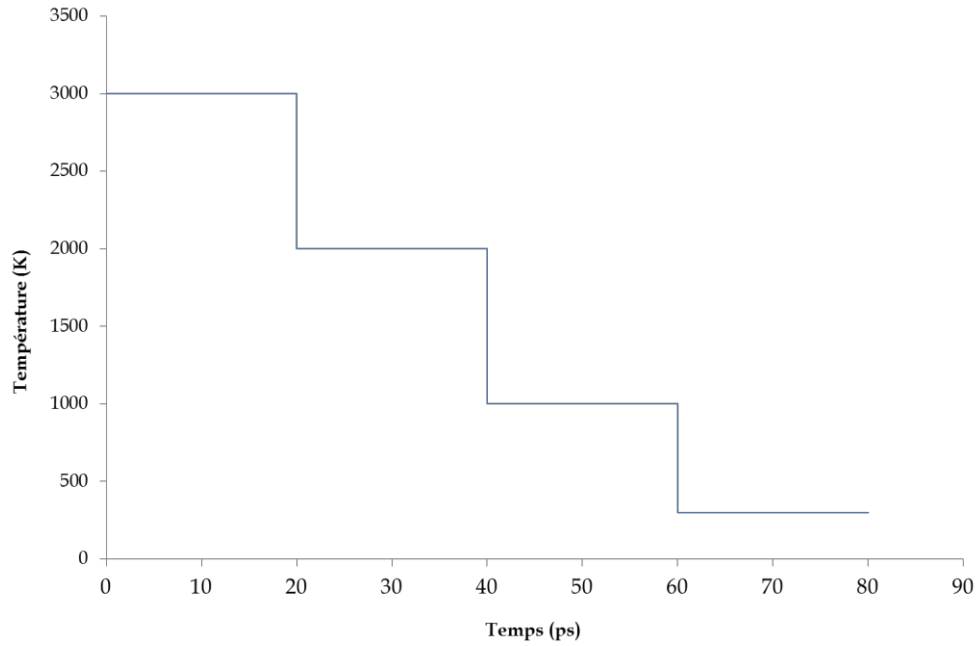


Figure 5.9 : Traitement thermique envisagé pour la modélisation de la structure du verre.

L'évolution du traitement thermique a pu être suivie par l'intermédiaire de la température et de l'énergie du système. Ainsi, deux exemples de courbes correspondant à l'évolution de la température et de l'énergie en fonction du temps de modélisation sont présentées respectivement sur les figures 5.10 et 5.11. Ces évolutions sont équivalentes dans le cas des deux autres structures modélisées.

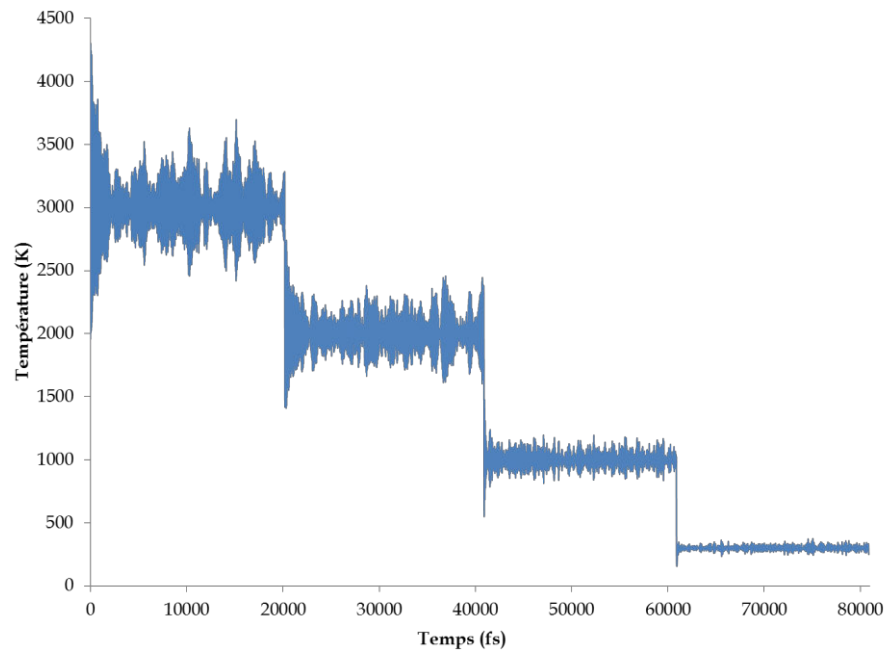


Figure 5.10 : Evolution de la température en fonction du temps de modélisation.

On retrouve les quatre paliers envisagés avec une fluctuation décroissante de la température du système. En effet, lorsque la température imposée diminue, l'agitation des

atomes diminue également et conduit à l'abaissement et à l'homogénéisation de la vitesse des atomes. Ainsi, l'écart entre la température du système et la température du thermostat diminue.

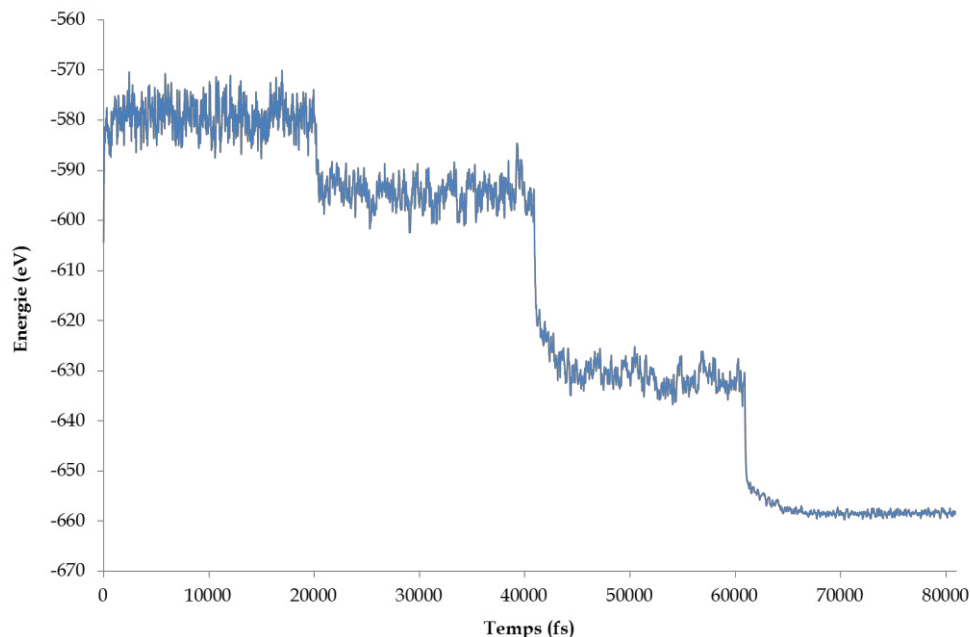
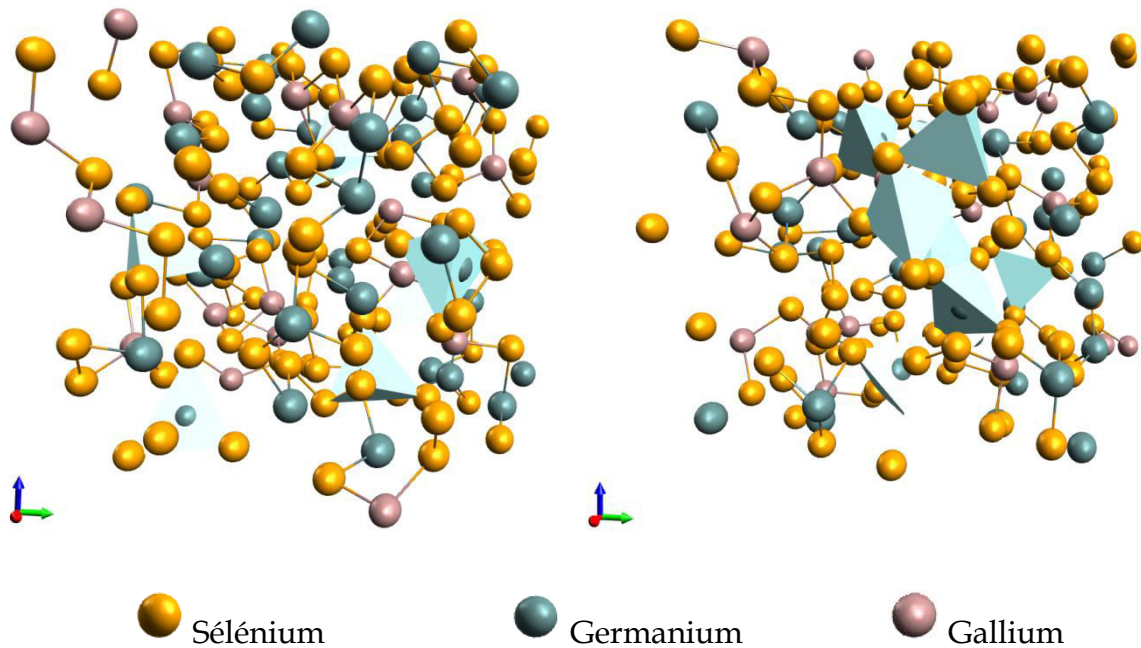


Figure 5.11 : Evolution de l'énergie du système en fonction du temps de modélisation.

La baisse de la température permet de diminuer l'entropie et par conséquent de stabiliser le système. On peut noter qu'à hautes températures, l'agitation très importante des atomes rend le système fortement déstabilisé et le passage de 3000 à 2000 K ne lui permet pas de diminuer significativement son énergie. Au contraire, les refroidissements jusqu'à 1000 K et ensuite jusqu'à 300 K, stabilisent le système.

Deux structures ainsi obtenues sont présentées sur la figure 5.12. A première vue, on peut remarquer la présence de tétraèdres GeSe_4 , liés par les sommets ou les arêtes, aux côtés des chaînes constituées des atomes de sélénium. Une analyse plus approfondie de la structure du verre doit être réalisée pour accéder à la coordination des atomes, la distribution angulaire, les natures des liaisons chimiques existantes ainsi que leurs proportions.

Figure 5.12 : Structures modélisées du verre $80\text{GeSe}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{Se}_3$.

5.5 Conclusion

Le travail décrit dans ce chapitre représente le début d'une étude théorique sur les vitrocéramiques de chalcogénures. Pour pouvoir modéliser ces matériaux composites il a fallu, pour commencer, modéliser le verre et les phases cristallines séparément.

La modélisation des cristaux a permis d'accéder à leur structure et surtout à leur module d'élasticité isostatique, B_0 . En perspective, il serait important de calculer les modules d'Young et de cisaillement, disponibles à partir de la valeur de B_0 grâce à des calculs supplémentaires. Cela permettrait de comparer les résultats théoriques aux résultats expérimentaux pour ainsi confirmer la justesse du modèle.

Concernant le verre $80\text{GeSe}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{Se}_3$, trois structures ont été générées afin d'avoir des résultats non biaisés par la position de départ des atomes. Ces structures ont ensuite été soumises à un traitement thermique grâce aux calculs de dynamique moléculaire. Quatre paliers ont été modélisés de 20000 fs chacun. Les deux premiers paliers, à très hautes températures (3000 et 2000 K) ont été réalisés afin de palier à la courte durée du traitement thermique. Ces températures permettent d'augmenter l'agitation des atomes et d'homogénéiser au mieux l'ensemble. Par voie expérimentale cette homogénéisation est obtenue grâce à des paliers de dizaines d'heures, durées qui sont, à l'heure actuelle, impossibles à atteindre en dynamique moléculaire. Finalement, le passage de 1000 à 300 K correspond à la trempe du liquide.

Après dix mois de modélisation par dynamique moléculaire, les structures des trois verres ont été obtenues et l'étape suivante sera leur analyse. Tout d'abord, il sera intéressant de comparer les trois structures pour vérifier si les longs paliers à hautes températures ont permis d'aboutir à des systèmes homogènes. Ensuite, il sera important d'étudier le nombre de coordination des atomes et la distribution angulaire. De plus, il sera utile de modéliser les spectres RMN, Raman ou encore de diffraction des neutrons pour ensuite les comparer aux résultats expérimentaux. Cela permettrait d'une part, de valider le modèle théorique et d'autre part, d'apporter plus de précision aux résultats expérimentaux.

Une fois l'étude des cristaux et du verre terminée, il sera possible d'initier la modélisation des vitrocéramiques. Deux approches pourront alors être mises en place. D'une part, il sera possible, grâce à la dynamique moléculaire, de soumettre le verre au même traitement thermique que par voie expérimentale afin de surveiller, à l'échelle atomique, l'évolution de sa structure. Parallèlement à cette approche très coûteuse en temps de calcul, il sera intéressant d'intégrer les cristaux modélisés dans la structure du verre. Ainsi, il sera possible d'étudier l'interface verre-cristal ou encore d'analyser les propriétés mécaniques du système. Toujours dans l'optique de valider le modèle théorique ou d'expliquer les résultats expérimentaux, il sera important de confronter les résultats des deux chimies, théorique et expérimentale.

5.6 Bibliographie

1. Benoit, M.; Ispas, S.; Jund, P.; Jullien, R. Model of silica glass from combined classical and ab initio molecular – dynamics simulations. *Eur. Phys. J. B* **2000**, 13, 631–636.
2. Okuno, M.; Kawamura, K. Molecular dynamics calculations for $\text{Mg}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}$ (pyrope) and $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ (grossular) glass structures. *J. Non. Cryst. Solids* **1995**, 191, 249–259.
3. Soules, T. F. Molecular dynamic calculations of glass structure and diffusion in glass. *J. Non Cryst. Solids* **1982**, 49, 29–52.
4. Soules, T. F.; Varshneya, A. K. Molecular Dynamic Calculations of A Sodium Borosilicate Glass Structure. *J. Am. Ceram. Soc.* **1981**, 64, 145–150.
5. Soules, T. F. A molecular dynamic calculation of the structure of B_2O_3 glass. *J. Chem. Phys.* **1980**, 73, 4032–4036.
6. Wondraczek, L.; Mauro, J. C. Advancing glasses through fundamental research. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2009**, 29, 1227–1234.
7. Xu, Q.; Kawamura, K.; Yokokawa, T. Molecular dynamics calculations for boron oxide and sodium borate glasses. *J. Non Cryst. Solids* **1988**, 104, 261–272.
8. Susman, S.; Volin, K. J.; Price, D. L.; Grimsditch, M.; Rino, J. P.; Kalia, R. K.; Vashishta, P. Intermediate-range order in permanently densified vitreous SiO_2 : A neutron-diffraction and molecular-dynamics study. *Phys. Rev. B* **1991**, 43, 1194–1197.
9. Sarnthein, J.; Pasquarello, A.; Car, R. Structural and Electronic Properties of liquid and Amorphous SiO_2 : An Ab Initio Molecular Dynamics Study. *Phys. Rev. Lett.* **1995**, 74, 4682–4685.
10. Tilocca, A. Structural models of bioactive glasses from molecular dynamics simulations. *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* **2009**, 465, 1003–1027.
11. Vashishta, P.; Kalia, R. K.; Ebbsjö, I. Structural correlations and phonon density of states in GeSe_2 : A molecular-dynamics study of molten and amorphous states. *Phys. Rev. B* **1989**, 39, 6034–6047.
12. Zhang, X.; Drabold, D. A. Direct Molecular Dynamic Simulation of Light-Induced Structural Change in Amorphous Selenium. *Phys. Rev. Lett.* **1999**, 83, 5042–5045.
13. Durandurdu, M.; Drabold, D. Simulation of pressure-induced polyamorphism in a chalcogenide glass GeSe_2 . *Phys. Rev. B* **2002**, 65, 104208 (1–8).
14. Blaineau, S.; Jund, P.; Drabold, D. Physical properties of a GeS_2 glass using approximate ab initio molecular dynamics. *Phys. Rev. B* **2003**, 67, 094204 1–6.
15. Mauro, J. C.; Varshneya, A. K. Multiscale Modeling of GeSe_2 Glass Structure. *J. Am. Ceram. Soc.* **2006**, 89, 2323–2326.

16. Kibalchenko, M.; Yates, J. R.; Massobrio, C.; Pasquarello, A. Structural Composition of First-Neighbor Shells in GeSe₂ and GeSe₄ Glasses from a First-Principles Analysis of NMR Chemical Shifts. *J. Phys. Chem. C* **2011**, 115, 7755–7759.
17. Sykina, K.; Furet, E.; Bureau, B.; Le Roux, S.; Massobrio, C. Network connectivity and extended Se chains in the atomic structure of glassy GeSe₄. *Chem. Phys. Lett.* **2012**, 547, 30–34.
18. Iyetomi, H.; Vashishta, P.; Kalia, R. K. Incipient phase separation in Ag/Ge/Se glasses: clustering of Ag atoms. *J. Non. Cryst. Solids* **2000**, 262, 135–142.
19. Voleská, I.; Akola, J.; Jónvári, P.; Gutwirth, J.; Wágner, T.; Vasileiadis, T.; Yannopoulos, S. N.; Jones, R. O. Structure, electronic, and vibrational properties of glassy Ga₁₁Ge₁₁Te₇₈: Experimentally constrained density functional study. *Phys. Rev. B* **2012**, 86, 094108 (1–9).
20. Zhang, P.; Zhu, C.; Zhang, D.; Qiu, Q.; Ren, X.; Liu, J. Molecular dynamic studies on MgO-Al₂O₃-SiO₂ glass-ceramics. *J. Mater. Res.* **2008**, 23, 2897–2908.
21. Parr, R. G.; Yang, W. *Density-Functional Theory of atoms and molecules*; Internatio.; Oxford University Press, **1989**.
22. Seminario, J. M.; P. Politzer *Theoretical and computational chemistry 2. Modern Density Functional Theory: A tool for Chemistry*; Elsevier, Ed.; **1995**.
23. Van Santen, R. A.; Sautet, P. *Computational Methods in Catalysis and Materials Science. An Introduction for Scientists and Engineers*; Wiley-VCH: Weinheim, **2009**.
24. Hohenberg, P.; Kohn, W. Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev. B* **1964**, 136, 864–871.
25. Perdew, J. P.; Zunger, A. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Phys. Rev. B* **1981**, 23, 5048–5079.
26. Sim, F.; St-Amant, A.; Papai, I.; Salahub, D. R. Gaussian density functional calculations on hydrogen-bonded systems. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 4391–4400.
27. Langel, W.; Parrinello, M. Ab initio molecular dynamics of h₂O adsorbed on solid MgO. *J. Chem. Phys.* **1995**, 103, 3240–3252.
28. Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 77, 3865–3868.
29. Kittel, C. *Introduction to solid state physics*; Eighth Edi.; John Wiley & Sons, **1996**.
30. Schwarz, K.; Nusterer, E.; Margl, P.; Blöchl, P. E. Ab initio molecular dynamics calculations to study catalysis. *Int. J. Quantum Chem.* **1997**, 61, 369–380.
31. Kresse, G.; Hafner, J. Ab initio molecular-dynamics simulation of the liquid-metal-amorphous-semiconductor transition in germanium. *Phys. Rev. B* **1994**, 49, 14251–14269.

32. Kresse, G.; Furthmüller, J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Phys. Rev. B* **1996**, *54*, 11169–11186.
33. Hafner, J. Ab-initio Simulations of Materials Using VASP: Density-Functional Theory and Beyond. *J. Comput. Chem.* **2008**, *29*, 2044–2078.
34. Lübbers, D.; Leute, V. The Crystal Structure of beta-Ga₂Se₃. *J. Solid State Chem.* **1982**, *43*, 339–345.
35. Von Dittmar, G.; Schafer, H. Die Kristallstruktur von Germaniumdiselenid. *Acta Crystallogr. Sect. B* **1976**, *32*, 2726–2728.
36. Grande, T.; Ishii, M.; Akaishi, M.; Aasland, S.; Fjellvåg, H.; Stølen, S. Structural Properties of GeSe₂ at High Pressures. *J. Solid State Chem.* **1999**, *145*, 167–173.
37. Shimizu, Y.; Kobayashi, T. *Mem. Inst. Sci. Technol. Meiji Univ.* **1983**, *21*, 1–13.
38. Nosé, S. Constant Temperature Molecular Dynamics Methods. *Prog. Theor. Phys. Suppl.* **1991**, *103*, 1–46.

Conclusion

Parmi les nombreuses qualités des verres de chalcogénures, la transmission dans le domaine infrarouge leur permet de s'affirmer sur un marché économique en pleine expansion, celui des lentilles infrarouges. La demande de ce type de lentilles est en forte progression, en particulier suite à la popularisation des caméras thermiques. Un prix de plus en plus accessible et un panel d'applications de plus en plus vaste contribuent à l'augmentation des ventes des caméras et donc des optiques IR.

Le germanium monocristallin, suivi de loin par le sulfure du zinc, sont les matériaux les plus utilisés pour la fabrication des optiques infrarouges. Malgré leurs propriétés optiques et mécaniques attirantes, le principal défaut de ces matériaux cristallins réside dans leurs méthodes de synthèse et leur mise en forme difficiles et coûteuses. Les verres de chalcogénures présentent, quant à eux, de bonnes propriétés optiques et une synthèse et mise en forme facile grâce à leurs propriétés viscoplastiques. Cependant, la conquête du marché par les verres de chalcogénures est freinée par un prix encore trop élevé, par l'utilisation des éléments chimiques non compatibles avec les normes REACH et par des propriétés mécaniques relativement réduites. Le prix assez élevé de ces verres est dû notamment à leur synthèse sous vide qui nécessite l'utilisation de tubes en silice onéreux et à usage unique. De plus, la faible conductivité thermique de la silice réduit considérablement la taille des massifs et la gamme des compositions qui pourraient être synthétisées. Par conséquent, il demeure difficile d'étudier de nouvelles compositions des verres de chalcogénures qui seraient exempts d'éléments chimiques toxiques, tels que l'arsenic ou l'antimoine, et qui présenteraient des propriétés mécaniques plus élevées.

Une précédente étude, réalisée au sein du laboratoire Verre et Céramique, a pointé le fort potentiel de la synthèse des verres et vitrocéramiques de chalcogénures par broyage mécanique et frittage flash. De plus, de nombreuses études visant à améliorer les propriétés mécaniques de ces verres ont abouti à la solution qui consiste à générer des particules cristallines dans la matrice vitreuse. Par conséquent, les objectifs des travaux décrits dans ce manuscrit étaient d'appréhender les différentes étapes de cette nouvelle technique de synthèse, ainsi que d'étudier la structure et les propriétés mécaniques des vitrocéramiques de chalcogénures.

Ainsi, le premier chapitre a concerné la préparation de poudres amorphes par mécanosynthèse. Quatre compositions différentes ont été synthétisées (GeSe_4 , $80\text{GeSe}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{Se}_3$, $\text{Ge}_5\text{Ga}_{20}\text{Se}_{75}$, $\text{Ge}_{40}\text{Ga}_5\text{Se}_{55}$) en utilisant le broyeur planétaire Restch® PM 100. Le

frittage ultérieur de ces composés devrait permettre d'obtenir des verres ou encore des vitrocéramiques. L'étude de l'évolution des différents éléments chimiques (Ge, Ga, Se) durant le broyage a mis en évidence le rôle important du gallium qui accélère l'amorphisation du mélange. Ce résultat semble confirmer une des hypothèses censées expliquer l'amorphisation des éléments cristallins sous l'action du broyage mécanique qui suppose une fusion-trempe locale et extrêmement rapide de l'échantillon. En effet, le gallium possède une température de fusion très basse et la température à l'intérieur de la jarre peut être fortement augmentée durant le broyage. Par ailleurs, la similarité entre la structure de la poudre amorphe et la structure des verres correspondants obtenus par fusion-trempe a été soulignée grâce à plusieurs techniques d'analyse (DSC, spectroscopie Raman, RMN). Le rôle de quelques paramètres de broyage a également été étudié et l'importance du régime de mouvement des billes à l'intérieur de la jarre a été signalée. Il serait tout de même intéressant d'étudier l'évolution de la température à l'intérieur du bol durant le broyage afin d'appréhender l'évolution thermique des produits broyés.

Les travaux décrits dans le chapitre 2 ont concernés la mise en forme des poudres par frittage, dans le but d'obtenir des échantillons massifs. Des essais de frittage sur une presse uniaxiale à chaud ont été réalisés sur l'exemple du composé GeSe_4 . Malgré un aspect visuel compact et homogène, les divers échantillons obtenus ont affiché des transmissions optiques affectées par d'importants phénomènes de diffusion. Ces résultats ont indiqué la présence de discontinuités dans les massifs et donc une optimisation insuffisante des paramètres de frittage. Par ailleurs, il a été constaté que les expériences sur la presse uniaxiale à chaud nécessitent de long paliers de frittage ce qui augmente les risques de cristallisation et de contamination de la poudre. Par conséquent, la technique de frittage SPS, qui nécessite des paliers très courts (quelques minutes), semble être plus adaptée à la mise en forme des verres de chalcogénures. Par ailleurs, la composition GASIR1® ($\text{Ge}_{22}\text{As}_{20}\text{Se}_{58}$) a permis de confirmer la possibilité d'obtenir des matériaux massifs avec une importante densification et de bonnes propriétés optiques par frittage SPS. Dans le cas du composé $80\text{GeSe}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{Se}_3$ le frittage flash a permis d'obtenir des échantillons avec un aspect homogène et compact. Leurs transmissions affichaient de larges fenêtres de transparence caractéristiques du verre $80\text{GeSe}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{Se}_3$ obtenu par fusion-trempe, mais étaient altérées par les phénomènes de diffusion. Une optimisation des paramètres de frittage (température, pression, durée du palier) reste donc à accomplir. Egalement, il demeure indispensable de trouver un matériau de protection efficace qui permettrait un

démoulage facile des échantillons et resterait inerte face aux poudres frittées. Une fois tous ces paramètres optimisés il sera intéressant de tester la production de vitrocéramiques durant l'étape de frittage, notamment en augmentant la durée du palier de frittage.

Les travaux présentés dans le chapitre 3 ont eu pour but d'étudier la structure et les propriétés mécaniques des vitrocéramiques de composition $80\text{GeSe}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{Se}_3$, recuites pendant 10, 25 et 50 heures. Il a pu être remarqué que la génération des cristaux au sein de la matrice vitreuse n'affecte pas de manière importante la transmission optique des matériaux, mais permet d'augmenter leur module d'Young et leur dureté. Egalement, l'étude *in situ* du module d'Young, réalisée à 380°C , a mis en évidence la cristallisation de la phase Ga_2Se_3 dès les premières heures de recuit et de la phase GeSe_2 après environ 3 jours de traitement thermique. Afin d'identifier le lien entre la nature des cristaux, le taux de cristallisation et les propriétés des vitrocéramiques, une modélisation perydynamique a été envisagée dans le cadre d'une collaboration entre le laboratoire Verres et Céramiques, l'Institut de Physique de Rennes et l'Université d'Arizona. Pour pouvoir commencer la modélisation il a fallu mesurer de manière expérimentale les propriétés mécaniques des vitrocéramiques, du verre de base et des phases cristallines. Des mesures de dureté et de module réduit par nanoindentation ont ainsi débutaient sur le verre de base, la vitrocéramique recuite pendant 50 heures et le composé Ga_2Se_3 . Ces analyses sont actuellement en cours sur les vitrocéramiques recuites pendant 10 et 25 heures. Par ailleurs, afin d'analyser les propriétés des phases cristallines, celles-ci ont dues être préalablement synthétisées. Dans le chapitre 4 sont ainsi développés les différents modes opératoires testés pour la synthèse des composés Ga_2Se_3 et GeSe_2 .

Finalement, le chapitre 5 a présenté une étude théorique, basée sur la méthode DFT, initiée dans le groupe du Dr. Du, à l'Université de Nord de Texas. L'objectif de cette étude était de modéliser les vitrocéramiques de composition $80\text{GeSe}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{Se}_3$. L'approche théorique permet une description à l'échelle atomique du système et assure une analyse plus précise de la structure. Cette étude pourrait donc donner accès aux mécanismes de formation des particules cristallines, à la structure de l'interface verre-cristal ou encore au taux de cristallisation des vitrocéramiques. Les calculs très coûteux en temps ont permis jusqu'à l'heure actuelle de modéliser la structure du verre de base ainsi que les structures des cristaux générés par le traitement thermique. En perspectives, il faudrait déterminer les propriétés mécaniques des cristaux modélisés, analyser la structure obtenue dans le cas du verre et tracer ses spectres Raman, RMN ou encore de diffraction des neutrons. La

comparaison des résultats théoriques avec les données expérimentales permettra de valider les modèles théoriques et de passer à l'étape de modélisation des vitrocéramiques.

En perspective à tous ces travaux il faudrait tester la mécanosynthèse et le frittage flash sur d'autres compositions de verres ou vitrocéramiques de chalcogénures. De plus, il serait intéressant de tester l'utilisation lors du frittage d'un moule qui offrirait aux échantillons la forme de lentille. La combinaison du frittage, de la céramisation et de la mise en forme des échantillons en une seule étape rendrait la production des lentilles IR extrêmement rapide et moins coûteuse. Parallèlement à ces expériences, il reste important de poursuivre les deux modélisations théoriques qui devraient apporter des informations plus précises sur le processus de cristallisation engendré par le traitement thermique, ainsi que sur le lien entre la structure des différentes phases et les propriétés des vitrocéramiques.

Annexes

1. Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman repose sur le principe de la diffusion inélastique de la lumière par un milieu. En effet, lorsqu'on soumet un échantillon à une source excitatrice monochromatique de type laser, la majeure partie des photons incidents n'interagit pas avec le milieu et la lumière diffusée possède alors la même fréquence que la lumière incidente (diffusion élastique ou diffusion Rayleigh). Quelques photons incidents échangent cependant de l'énergie avec le milieu, ce qui engendre un changement de fréquence d'une partie de la lumière diffusée par rapport à celle incidente (diffusion inélastique ou diffusion Raman). A température ambiante, les molécules sont majoritairement dans un état vibrationnel fondamental. Suite à la diffusion inélastique, elles se retrouvent dans un état excité et émettent une énergie d'excitation vibrationnelle. Un spectre Raman fournit donc une empreinte des liaisons présentes dans l'échantillon. Il permet d'obtenir des informations à la fois qualitatives et quantitatives sur le milieu étudié (Figure A.1).

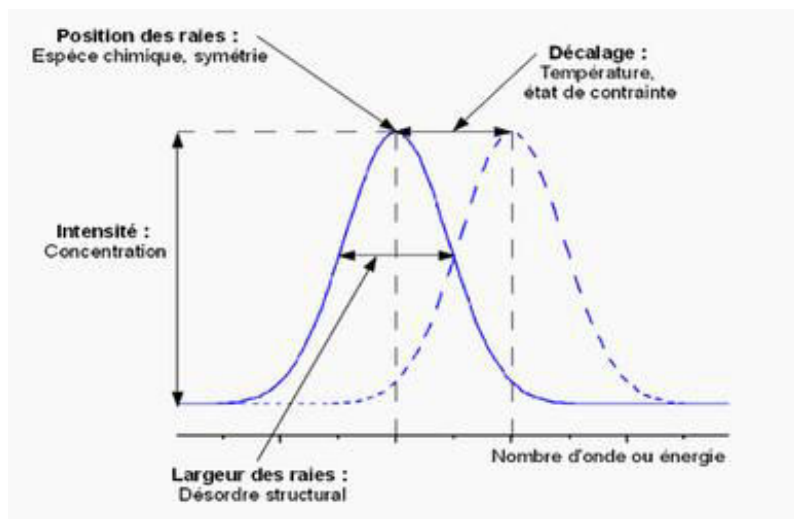


Figure A.1 : Exemple de signal observé sur un spectre Raman.

Ainsi, on peut déterminer la composition du matériau grâce à la position des raies visibles sur le spectre Raman et l'intensité des raies nous renseigne quant à elle, sur la concentration des éléments du matériau. D'autres paramètres peuvent également nous donner des indications sur les défauts ou la structure de ce dernier.

2. Résonance magnétique nucléaire

La spectroscopie par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) étudie la résonance du moment cinétique de spin des noyaux. Par conséquent elle s'applique aux noyaux

atomiques qui possèdent un moment de spin non nul. Durant un enregistrement RMN, l'échantillon (liquide ou solide) est soumis à un champ magnétique statique \vec{B}_0 , qui lève la dégénérescence des niveaux d'énergie de l'atome analysé (effet Zeeman), et un champ de radiofréquence \vec{B}_1 , qui, en condition de résonance induit des transitions de spin nucléaire entre ces niveaux d'énergie. Le champ radiofréquence est ensuite coupé, et on observe le retour du système à l'équilibre initial durant la phase de relaxation.

La condition de résonance est remplie lorsque

$$\nu = \frac{\gamma}{2\pi} B_0$$

Avec ν la fréquence de résonance, appelé fréquence de Larmor, B_0 la valeur du champ magnétique statique et γ le rapport gyromagnétique qui est spécifique à chaque noyau.

Le signal émis par le noyau durant la phase de relaxation délivre des informations concernant la nature et le nombre d'atomes voisins des noyaux étudiés, la liaison chimique, la conformation moléculaire, les distances interatomiques, la mobilité moléculaire, la configuration relative ou absolue de certains centres chiraux, etc. Ces informations sont accessibles grâce aux différentes interactions des spins nucléaires dans l'échantillon : le déplacement chimique, l'interaction dipolaire, l'interaction quadripolaire.

L'interaction de déplacement chimique est due à l'effet d'écran induit par les électrons qui entourent le noyau étudié sur le champ magnétique \vec{B}_0 . En présence de ce champ les électrons périphériques génèrent un courant qui produit un champ \vec{B}_d au niveau du noyau orienté dans le sens opposé au champ \vec{B}_0 . Il s'agit ainsi d'une contribution diamagnétique. De plus, le champ \vec{B}_0 déforme les nuages électroniques et provoque leur polarisation ce qui conduit à la création d'un champ magnétique \vec{B}_p au niveau du noyau atomique (contribution paramagnétique). Les deux contributions dia- et paramagnétique créent un effet d'écran du noyau. Puisque ces contributions dépendent des états électroniques de l'atome (état fondamental pour le champ \vec{B}_d et état excités pour le champ \vec{B}_p) le déplacement chimique, qui définit la position des raies sur le spectre, renseigne sur la nature de l'espèce chimique.

L'interaction dipolaire entre deux spins couplés donnent lieu à une variation d'énergie de leurs états quantiques respectifs, et par conséquent modifient leurs résonances. Cette interaction peut exister soit directement à travers l'espace (couplage dipolaire direct), soit

par l'intermédiaire des électrons de valence (couplage dipolaire indirect appelé également couplage J). Dans le solide, cette contribution serait un moyen puissant pour obtenir les distances interatomiques. Cependant, combinée aux autres interactions, elle s'avère nuisible à la résolution et l'on cherche généralement à s'en affranchir par le biais des méthodes dites de « Haute résolution ».

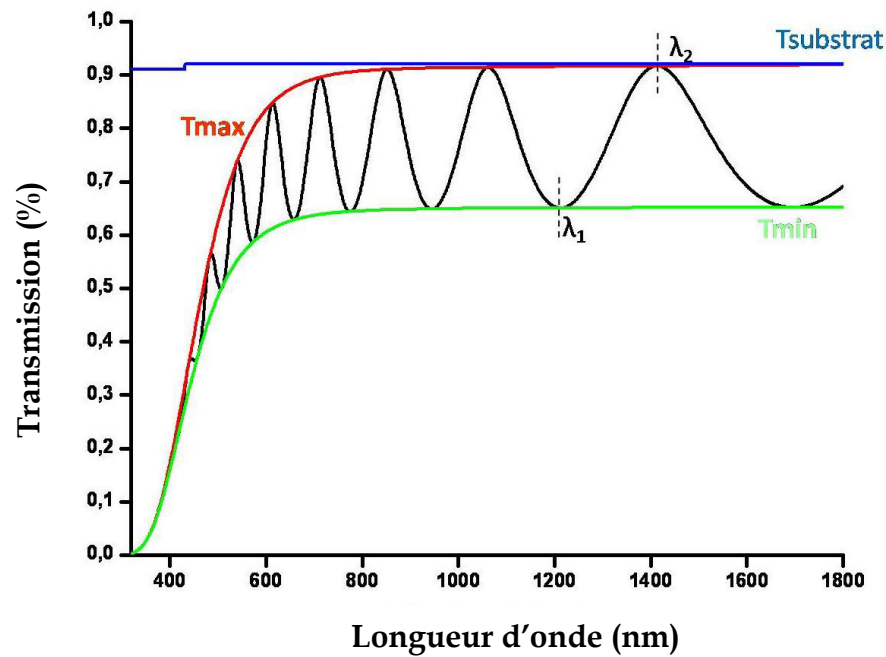
Interaction quadripolaire intervient uniquement dans le cas des atomes dont le spin est strictement supérieur à $\frac{1}{2}$ et qui possèdent ainsi un moment quadripolaire électrique. Ce moment est dû à une distribution anisotrope des charges dans le noyau et il est susceptible d'interagir avec tout gradient de champ électrique non nul au niveau du noyau. L'interaction quadripolaire modifie l'énergie des états quantiques et influence la fréquence de résonance. Ces effets disparaissent dans les liquides à cause des orientations rapides des molécules. Dans un solide, l'interaction quadripolaire est annulée dans un environnement de haute symétrie (symétrie sphérique ou cubique).

La technique de rotation à l'angle magique (MAS de l'anglais Magic Angle Spinning) consiste à faire tourner l'échantillon solide à grande vitesse (supérieure à la largeur de la raie que l'on veut réduire) sur lui-même, autour d'un axe orienté sous un angle de $54,74^\circ$ par rapport à la direction du champ magnétique. Cette direction particulière permet d'affiner les pics en réduisant l'anisotropie du déplacement chimique, l'interaction dipolaire ainsi que l'interaction du premier ordre de l'interaction quadripolaire. Finalement, en utilisant la technique MAS on perd de l'information mais les contributions restantes sont exploitables plus facilement.

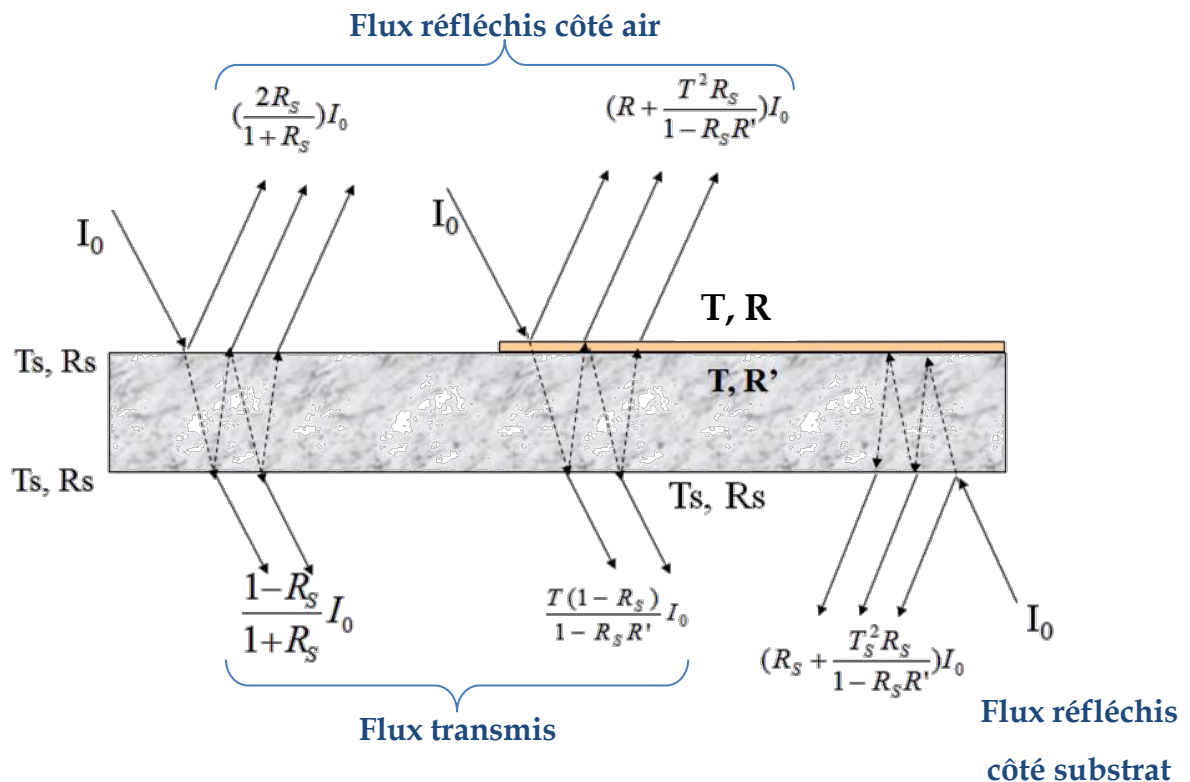
1. *Solid State NMR*; Chan, J. C. C., Ed.; Springer Berlin Heidelberg, **2012**.
2. Bakhmutov, V. I. *Solid-State NMR in Materials Science: Principles and Applications*; CRC Press, **2011**.

3. Calcul de l'indice de réfraction et de l'épaisseur du composé GeSe_2

La détermination de l'épaisseur et de l'indice de réfraction du composé GeSe_2 a été réalisée sur la base de sa transmission dans le domaine spectral $[5 - 25 \mu\text{m}]$.¹ Le modèle d'une couche homogène, plane, avec les faces parallèles et déposée sur un substrat a été utilisé. Sur la figure A.2 on retrouve la transmission typique d'une telle couche.

Figure A.2 : Transmission typique d'une couche fine.²

Une couche fine déposée sur un substrat présente trois interfaces différentes : air-couche, couche-substrat et substrat-air. Ces trois milieux possèdent différents indices de réfraction, ce qui conduit à des multiples réflexions. Sur la figure A.3 deux surfaces peuvent être distinguées, une surface sur laquelle une couche fine a été déposée et une surface vierge, sans dépôt.

Figure A.3 : Schéma de la lumière incidente arrivant sur la surface du substrat recouvert ou pas par une couche fine.³

Pour chaque longueur d'onde, R_s et T_s sont respectivement la réflexion et la transmission du substrat, avec la conservation de l'énergie $R_s + T_s = 1$. La couche déposée sur le substrat est caractérisée par le facteur de transmission T , la réflexion à l'interface avec l'air R et la réflexion à l'interface avec le substrat R' . La méthode spectrophotométrique donne accès uniquement aux quantités de flux. Les expressions des flux de transmission et de réflexion pour les surfaces avec ou sans dépôt sont présentés sur la figure A.3.

Dans le cas d'une monocouche déposée sur un substrat, si son épaisseur est comparable à la longueur d'onde, des interférences apparaissent. Les interférences sont caractérisées par une modulation de la transmission comme présentée sur la figure A.2. La théorie des couches optiques démontre avec une approche matricielle que l'admittance optique à chaque minimum de la transmission est égale à n^2/n_s , où n et n_s sont les indices de réfraction respectifs de la couche et du substrat.⁴ Le maximum de la transmission, lorsque l'absorption est négligeable, est égale à la transmission du substrat nu ($T_{max} = T_s$). En connaissant la quantité mesurée du flux transmis (Φ_{min}) on peut déterminer, grâce à ces approximations, l'indice de réfraction pour chaque minimum de la transmission en utilisant l'expression suivante :

$$n = \frac{\sqrt{-1 - n_s^2 + \frac{4n_s}{\Phi_{min}} + \frac{\sqrt{-4n_s^2\Phi_{min}^2 + (-4n_s + \Phi_{min} + n_s^2\Phi_{min})^2}}{\Phi_{min}}}}{\sqrt{2}}$$

Dans le cas étudié du composé GeSe₂ le substrat est l'air d'où $n_s = n_{air}$.

En supposant qu'il n'y a pas de dispersion de l'indice de réfraction et en connaissant la longueur d'onde λ_1 où la transmission est minimum et λ_2 correspondant au maximum adjacent de la transmission (Figure A.2), on peut calculer l'épaisseur selon :

$$e = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{4(n(\lambda_1)\lambda_2 - n(\lambda_2)\lambda_1)}$$

1. Laaziz, Y.; Bennouna, A.; Chahboun, N.; Outzourhit, A.; Ameziane, E. L. Optical characterization of low optical thickness thin films from transmittance and back reflectance measurements. *Thin Solid Films* **2000**, 372, 149–155.
2. Manifacier, J. C.; Gasiot, J.; Fillard, J. P. A simple method for the determination of the optical constants n , k and the thickness of a weakly absorbing thin film. *J. Phys. E.* **1976**, 9, 1002–1004.
3. Cathelinaud, M. Les technologies pour les couches minces optiques. In *Journées de l'optique; Réseau Optique et Photonique*; **2009**.
4. Macleod, H. A. *Thin-Film Optical Filters*; Fourth Edi.; CRC Press: London, New York, **2010**.

Résumé

Les verres de chalcogénures sont utilisés en tant qu'optiques pour les caméras IR grâce à leur transparence dans les deux fenêtres atmosphériques [3 – 5 μm] et [8 – 12 μm]. Afin de diminuer leur prix et d'augmenter la gamme des compositions qui pourraient être produites, une nouvelle méthode de synthèse a été élaborée au laboratoire Verres et Céramiques. Les travaux présentés dans ce manuscrit ont ainsi porté sur le développement de la technique de synthèse des verres et vitrocéramiques de chalcogénures par mécanosynthèse et frittage flash, ainsi que sur l'étude de la structure et des propriétés mécaniques des vitrocéramiques. Les différents paramètres de broyage et frittage ont été étudiés et la possibilité de produire des matériaux massifs, avec une structure et des propriétés similaires à celles des verres obtenus par voie classique de fusion-trempe, a été démontrée. Egalement, il a été constaté que la génération des particules cristallines dans la matrice vitreuse permet d'améliorer les propriétés mécaniques sans altérer la transmission optique des échantillons. Finalement, une étude théorique, basée sur la méthode DFT, a été initiée pour accéder à des informations plus précises concernant la structure et les propriétés mécaniques des verres et vitrocéramiques de chalcogénures.

Abstract

Chalcogenide glasses are used as optics for the IR cameras thanks to their transparency in the two atmospheric windows [3 – 5 μm] and [8 – 12 μm]. In order to reduce their price and to increase the panel of compositions which may be produced, a new method of synthesis has been elaborated in the Glass and Ceramics group. Thus, this manuscript presents the development of the new way of synthesis of chalcogenide glasses and glass-ceramics by mechanical milling and SPS sintering, and the study of the structure and mechanical properties of glass-ceramics. The different milling and sintering parameters have been studied and the possibility to produce bulk samples with a structure and properties similar to those of glasses synthesized by melt-quenching method has been demonstrated. Also, it has been shown that the generation of crystalline particles in the glassy matrix increases mechanical properties of the samples without spoiling their optical transmission. Finally, a theoretical study, based on the DFT method, has been initiated in order to access more precise information concerning glass and glass-ceramic structure and mechanical properties.